

**Б.П. Юрьев, С.Г. Меламуд,
Н.А. Спирин, В.В. Шацилло**

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ПОДГОТОВКИ СИДЕРИТОВЫХ РУД
К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ПЕРЕДЕЛАМ**

**Екатеринбург
Изд-во ООО АМК «День РА»
2016**

УДК 669.162.12

ББК 34.31

Т38

Авторы: Б.П. Юрьев, С.Г. Меламуд, Н.А. Спирин, В.В. Шацилло

Рецензенты:

Дружинин Геннадий Михайлович — директор по науке и технике ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники «ВНИИМТ» (г. Екатеринбург), лауреат Премии Совета Министров СССР, заслуженный металлург РФ, доктор технических наук, профессор

Дмитриев Андрей Николаевич — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки, Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург)

Т38 Технологические и теплотехнические основы подготовки сидеритовых руд к металлургическим переделам: монография / Б.П. Юрьев, С.Г. Меламуд, Н.А. Спирин, В.В. Шацилло. — Екатеринбург: ООО АМК «День РА», 2016. — 428 с.

ISBN 978-5-9904848-3-2

В монографии даны общие сведения о бакальских сидеритовых рудах. Рассмотрены различные способы подготовки и использования сидеритовых руд в доменных печах. Приведены результаты лабораторных и промышленных исследований по спеканию и обжигу сидеритовых руд. Исследованы физико-химические и кинетические закономерности процессов при обжиге сидеритовой руды в различных газовых средах, определены теплофизические свойства сидеритовых руд и продуктов их обжига, рассмотрены новые способы и технологии по использованию сидеритовых руд в металлургических переделах.

Издание подготовлено авторами ИММТ УрФУ.

Монография предназначена для инженерных работников горно-металлургической промышленности, специалистов научно-исследовательских и проектных институтов, может быть полезна преподавателям, студентам и аспирантам металлургических специальностей.

Библиогр.: 175 назв. Рис. 76. Табл. 119.

УДК 669.162.12

ББК 34.31

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006.

The work was supported by Act 211 Government of the Russian Federation, contract № 02.А03.21.0006.

ISBN 978-5-9904848-3-2

© Юрьев Б.П., Меламуд С.Г., Спирин Н.А.,
Шацилло В.В., 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О БАКАЛЬСКИХ СИДЕРИТОВЫХ РУДАХ	10
1.1. Химический и минералогический составы бакальских сидеритовых руд	11
1.2. О генезисе карбонатных руд Бакальского железорудного месторождения	22
2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИДЕРИТОВОЙ РУДЫ В ДОМЕННЫХ ПЕЧАХ В РАЗЛИЧНОМ ВИДЕ.....	25
2.1. Использование сидеритовой руды в сыром виде.....	31
2.2. Использование сидеритовой руды в обожженном виде.....	39
2.3. Получение и использование восстановленной сидеритовой руды	48
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОБЖИГЕ СИДЕРИТОВОЙ РУДЫ	62
3.1. Общая характеристика процессов	63
3.2. Термодинамический анализ твердых растворов карбонатов железа и магния	70
3.3. Термодинамический расчет удельной теплоты разложения карбонатов	75
3.4. Расчет времени нагрева сидеритовой руды при фазовых превращениях	82
3.5. Изучение кинетики процесса обжига сидеритовой руды	98
3.6. Исследование свойств сидеритовой руды и продуктов ее обжига в процессе термообработки	121

3.7.	Кинетические исследования процесса декарбонизации сидероплезитов	140
3.8.	Дилатометрические испытания кусковых сидероплезитов	157
3.9.	Определение истираемости образцов обоженной сидеритовой руды	163
4.	ПРОИЗВОДСТВО АГЛОМЕРАТА ИЗ СИДЕРИТОВЫХ РУД.....	169
4.1.	Краткий обзор литературы	169
4.2.	Лабораторные спекания сидеритовых руд.....	178
4.3.	Промышленные спекания сидеритовых руд	192
4.4.	Исследование процесса горения коксовой мелочи при агломерации сидеритовой руды	219
5.	ОБЖИГ СИДЕРИТОВОЙ РУДЫ В ШАХТНЫХ ПЕЧАХ	233
5.1.	Технология окислительного обжига сидеритовой руды и конструкция шахтной печи.....	233
5.2.	Балансовые испытания и анализ работы шахтных печей второго блока в период освоения	235
5.3.	Влияние вещественного состава исходной сидеритовой руды на показатели процессов обжига и обогащения.....	260
5.4.	Температурный режим и тепловой баланс шахтной печи ...	267
5.5.	Особенности десульфурации при обжиге бакальских сидеритовых руд	271
5.6.	Определение расхода твердого топлива на обжиг сидеритовых руд в различных газовых средах	283
5.7.	Обжиг сидеритовой руды в нейтральной атмосфере	295
6.	ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИДЕРИТОВЫХ РУД И ПРОДУКТОВ ИХ ОБЖИГА	302

7. НОВЫЕ СПОСОБЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ СИДЕРИТОВОЙ РУДЫ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПЕРЕДЕЛАХ.....	329
7.1. Разработка технологии производства магнезиального агломерата с использованием в шихте бакальского концентрата обожженной сидеритовой руды.....	329
7.2. Разработка технологии по выплавке передельного чугуна с использованием в шихте магнезиального агломерата и неофлюсованных окатышей.....	342
7.3. Разработка технологии углеродотермической металлизации бакальских сидеритовых руд.....	356
7.4. Разработка технологии обогащения металлизированной сидеритовой руды с получением концентрата для выплавки электростали	364
7.5. Технология восстановительного обжига сырой и обожженной сидеритовой руды для получения вюститного продукта	379
7.6. Разработка технологии обогащения отсевов сидеритовой руды шахтной добычи.....	389
7.7. Разработка технологии рентгенометрической сепарации кусковых сидеритовых руд.....	398
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	411

ВВЕДЕНИЕ

Вопросам подготовки бакальских сидеритовых руд к металлургическим переделам посвящено большое количество работ. Это обусловлено с одной стороны непрерывным ростом чугуна и стали в стране за счет расширения рудной базы металлургических заводов и дальнейшим увеличением добычи руд с низким содержанием железа. С другой стороны это связано с напряженным балансом в снабжении металлургических заводов Урала железными рудами и высокой стоимостью привозного сырья (в настоящее время часть заводов Урала снабжается привозными рудами КМА).

Отмеченный дефицит в железорудном сырье может быть значительно понижен в результате введения в шихту металлургических заводов бакальских сидеритовых руд, запасы которых исчисляются астрономической цифрой, близкой к 1 млрд. т, а их ценность обусловлена отсутствием примесей вредных элементов (прежде всего фосфора и цветных металлов), а также наличием марганца. Однако сидеритовые руды до настоящего времени не нашли широкого применения в черной металлургии. Это связано не только со сравнительно низким содержанием в них железа (28–32%), которое путем удаления диоксида углерода при нагреве возрастает до 44–48%, повышенным содержанием оксида магния MgO (до 15%), глубоким залеганием руд, а главное, отсутствием эффективной технологии обогащения и подготовки их к плавке с получением материала богатого железом, с низким содержанием магнезии и вредных примесей. Кроме того, они обладают рядом особенностей, имеющих место при подготовке их к плавке. Бакальские сидеритовые руды относятся к труднообогатимым рудам. Обогащение их обычными методами не обеспечивает получение концентрата удовлетворительного качества даже при очень тонком измельчении. Содержащийся в руде оксид магния химически связан с железом, поэтому при обычном обогащении он

практически целиком переходит в концентрат. Тем не менее, при умелом использовании сидеритовых руд, имеющих высокую природную основность (1,5–2,5), с рудами магнетитовых и бурожелезняковых месторождений с кислым составом пустой породы и расположенных недалеко от Бакала, может быть получен значительный экономический эффект.

До начала 1990-х годов основной железорудной продукцией ОАО «Бакальское рудоуправление» был агломерат из собственных руд с 44–48% Fe и концентрат обожженной сидеритовой руды с 48–50% Fe. В связи с ростом цен на кокс и природный газ в последнее время производить агломерат и кусковый концентрат стало экономически невыгодным. Кроме того, вести плавку на шихте из 100% сидеритовой руды практически невозможно, ее необходимо смешивать с другими рудами. Поэтому максимально возможное потребление сидеритовой руды определяется допустимым содержанием магнезии в шлаке. Наиболее устойчивы по физико-химическим свойствам шлаки с 10–15% MgO и основностью 0,8–1,0. Следовательно, основная причина, ограничивающая применение сидеритовой руды в доменном производстве, связана с высоким содержанием в ней оксида магния.

Технология подготовки сидеритовой руды с обжигом ее в шахтных печах и последующей магнитной сепарацией не обеспечивает получение концентрата удовлетворительного качества ни с точки зрения содержания железа, недостаточного при современных требованиях к данному виду сырья, ни с точки зрения его механической прочности. Более глубокое обогащение сидеритовой руды до уровня современных концентратов из магнетитовых руд с 65–66% Fe по данной технологии невозможно, так как при магнитной сепарации обожженного продукта содержащийся в руде оксид магния практически полностью переходит в концентрат. Следовательно, получить богатый концентрат механическими методами обогащения невозможно. Для отделения железа от магния железо вначале необходимо восстановить до металла. Такой концентрат может быть использован в сталеплавильном производстве.

Восстановительный обжиг сидеритовой руды, как показал анализ результатов промышленных испытаний, позволяет увеличить содержание железа в кусковом концентрате до 66–68% при высокой степени его извлечения и десульфурации руды. Однако рост содержания железа в концентрате при этом происходит за счет отнятия кислорода от оксидов железа. Количество же пустой породы в нем остается таким же, как и в концентрате, полученном при окислительном обжиге. Следовательно, при переработке такого металлизированного концентрата в доменной печи на том же уровне останется выход шлака и содержание в нем оксида магния.

Наибольший интерес представляет разработка такой технологии пирометаллургического обогащения сидеритовой руды, которая позволяла получать концентрат, содержащий металлическое железо в виде укрупненных частиц (корольков) и при низком содержании оксидов пустой породы. Это обеспечивало бы эффективное его извлечение при последующей магнитной сепарации и позволяло удалять избыток содержащегося в исходной руде оксида магния.

В данной монографии приведены общие сведения о бакальских сидеритовых рудах. Рассмотрены особенности химического и минералогического составов руд. Показано влияние вещественного состава руды на выбор способов и технологий подготовки сидеритовых руд к металлургическим переделам. Приведены данные об использовании руды в сыром, обожженном и восстановленном виде в доменных печах. Подробно освещены вопросы, связанные с производством агломерата из руд. Большое внимание уделено технологии окислительного обжига руды в шахтных печах и вопросам оптимизации их конструктивных и режимных параметров. Дано обоснование расхода твердого топлива на обжиг руды в различных газовых средах. Представлены результаты исследований физико-химических, теплотехнических и термодинамических процессов, сопровождающих термообработку руды. Изучен механизм и кинетика процессов декарбонизации, окисления и восстановления руды при нагреве в различных газовых средах, а также факторов, влияющих на скорости и степени

их завершенности. Определены теплофизические характеристики сидеритовых руд и продуктов их обжига в широком интервале изменения температур. Рассмотрены новые способы и технологии подготовки сидеритовых руд к металлургическим переделам, позволяющие значительно расширить их область применения.

Научная монография написана сотрудниками Института материаловедения и металлургии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Авторы благодарят директора по науке и технике ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники» (ВНИИМТ), лауреата Премии Совмина СССР, заслуженного металлурга РФ, доктора технических наук, профессора Г.М. Дружинина и доктора технических наук, профессора, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлургии Уральского отделения РАН» А.Н. Дмитриева за ценные замечания, сделанные при рецензировании монографии. Учет этих замечаний, несомненно, способствовал улучшению содержания представленного материала.

Авторы считают выход в свет этой монографии своевременным и осознают, что работа над совершенствованием технологии подготовки сидеритовых руд к металлургическим переделам будет продолжаться.

Авторы просят читателей свои отзывы направлять по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 28, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Институт материаловедения и металлургии и по электронной почте: immt@urfu.ru.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О БАКАЛЬСКИХ СИДЕРИТОВЫХ РУДАХ

Бакальское месторождение в настоящее время представлено в основном сидеритовыми рудами (на бакальском рудном поле разведано до 20 железорудных месторождений) и в очень малом количестве бурыми железняками (менее 3%). Так как добыча бурых железняков значительно уменьшилась вследствие отработки геологических запасов, вопросы добычи и использования сидеритовых руд в настоящее время становятся еще более актуальными и приобретают важное народно-хозяйственное значение.

Прежде чем перейти к рассмотрению химического и минералогического составов сидеритовых руд рассмотрим их некоторые свойства. Сидеритовые руды представляют собой ценное металлургическое сырье, равноценное магнетитовым и бурожелезняковым рудам, несмотря на более низкое содержание в них железа (28–32%). Сидеритовые руды с содержанием 28% Fe и 5% SiO₂ равноценны в металлургическом процессе (исходя из выхода шлака на 1 т железа) бурым железнякам с содержанием до 50% Fe [1].

Автор работы [2], проводя сравнение различных типов железных руд по химическому составу путем пересчета их в эквивалентную форму по железу на обожженную и неофлюсованную руду с точки зрения металлургической их ценности показал, что сидеритовые руды превосходят бурожелезняковые, магнетитовые и гематитовые типы руд с одинаковым содержанием железа в сыром виде.

Сидеритовые руды характеризуются низким содержанием фосфора (от следов до 0,016%). Содержание серы в них крайне непостоянно и изменяется в широких пределах от 0,03 до одного и более процента. В сыром виде сидеритовая руда представляет собой плотную, прочную кусковатую руду, плотность которой в 1,6 раза выше, чем у бурых железняков. Содержание влаги в них мало (1–2%) и

поэтому даже после мелкого дробления сидеритовая руда обладает в любое время года хорошей сыпучестью и не смерзается. Повышенное содержание оксида магния (как уже отмечалось) и высокая основность сидеритовых руд не позволяет использовать их в доменной плавке без добавок других руд, что связано с получением высокомагнезиальных тугоплавких шлаков.

1.1. Химический и минералогический составы бакальских сидеритовых руд

Знание химических и минералогических свойств окисленных карбонатных руд Бакала прежде всего необходимо для того, чтобы с учетом специфических особенностей их вещественного состава можно было наметить основные, наиболее рациональные способы их обогащения и подготовки к металлургическим переделам.

Прежде чем перейти к непосредственному описанию этих свойств, необходимо отметить следующее. В зависимости от содержания железа карбонатные руды с содержанием железа более 30% относят к богатым, а к бедным — руды с содержанием железа до 30% [3–4]. Так, на Ново-Бакальском месторождении руды с содержанием железа 30–35% составляют 49% запасов этого месторождения, 37% запасов приходится на руды с содержанием железа 20–30% и лишь 14% имеют содержание железа 35–41% [5].

Изучение химического состава бакальских руд проводилось целым рядом исследователей [3, 5–8]. Количество анализов этих руд к настоящему времени исчисляется десятками тысяч. Большинство исследователей при определении химического состава руд часто преследовали различные цели и некоторые из них (в основном геологи) ограничивались формальным его изучением. На нецелесообразность таких работ указано автором [8]. Чтобы получить наиболее полное представление об основных особенностях химического состава руд Бакала рассмотрим некоторые из работ.

Химический состав окисленных и карбонатных руд, а также вмещающих их горных пород (карбонатные и силикатные породы) подробно изучались авторами работы [3]. Результаты этих исследований позволяют отметить ряд особенностей в составе руд. Из рассмотрения химического состава окисленных образцов следует, что в их составе полностью отсутствуют монооксид железа и двуокись титана. Отсутствие TiO_2 авторы объясняют генетической связью ее не с сидеритовыми рудами, а с известняками.

Анализ результатов химического состава позволяет заключить, что как в богатых, так и в бедных сидеритовых рудах наблюдается незначительное содержание оксида железа Fe_2O_3 (содержание Fe_2O_3 изменяется в рудах от 0,08 до 3,10%). В обоих типах руд практически полностью отсутствует TiO_2 и содержится небольшое количество фосфора (от 0,006 до 0,013% P_2O_5). В бедных сидеритовых рудах наблюдается несколько большее, по сравнению с богатыми рудами, содержание серы, изменяющееся в пределах от 0,265 до 0,770% SO_3 в первом случае и от 0,050 до 0,201% SO_3 во втором. К одной из основных особенностей богатых сидеритовых руд авторы относят невысокое содержание в них CaO и MnO и большое количественное постоянство этих оксидов от образца к образцу: от 1,08 до 1,30% (в среднем 1,16%) и от 1,34 до 1,60% (в среднем 1,48%) MnO .

Аналогичные данные по химическому составу бакальских сидеритовых руд и бурых железняков приведены в работе [7], из которой следует, что содержание FeO в сидеритовых рудах изменяется в различных пробах от 35,52 до 45,51%, а MgO — от 8,78 до 13,89%. Содержание CaO невелико и колеблется в пределах от 0,50 до 1,45%, а MnO — от 0,26 до 1,80%. В химическом составе бурых железняков, образовавшихся вследствие протекания процессов выветривания и гидратации карбонатов железа, наблюдается концентрация Fe_2O_3 , содержание которого возросло до 74,71–77,40%. Содержание MgO при этом понизилось до 0,52–0,71%. Содержание глинозема и марганца несколько увеличилось.

Химические составы карбонатных руд и вмещающих их карбо-

натных пород большинства месторождений Бакала приведены в работах [8–10]. Из рассмотрения химического состава 55 проб бакальских сидеритовых руд, приведенных в работе [10], следует, что процентное содержание отдельных компонентов в рудах изменяется в довольно широких пределах: FeO — от 19,98 до 40,55; Fe_2O_3 — от 1,14 до 13,98; MgO — от 10,65 до 25,42; CaO — от 0,24 до 11,02; SiO_2 — от 0,20 до 10,52; Al_2O_3 — от 1,18 до 8,30; ПМПП — от 31,38 до 41,76%. Это можно объяснить условиями образования руд, глубиной залегания, составом вмещающих их пород и тем, что карбонатные руды сложены различными текстурно-минералогическими разновидностями.

Дальнейшее исследование химического состава бурых железняков в настоящее время не имеет особого практического смысла. Это связано с тем, что геологические запасы бурых железняков практически выработаны, а химический состав их достаточно подробно изучался ранее и приводился в соответствующей литературе [3].

Изучение минералогического состава бакальских карбонатных руд представляет наибольший интерес не только в связи с изучением различных форм связи между рудными и нерудными компонентами, в описании особенностей вещественного состава руд, а главное, в выявлении особых технологических свойств рудных и нерудных компонентов, которые могут быть использованы при разработке различных методов и схем обогащения, а также при реализации различных способов подготовки сидеритовых руд к доменной плавке (магнитной восприимчивости, плотности, прочности, теплофизических и термохимических свойств и т.д.).

Существующие методы изучения карбонатных пород и минералов весьма разнообразны. Среди них можно отметить макроскопическое определение, изучение карбонатных пород в шлифах и при шлифовках, метод окрашивания, иммерсионный, химический, термический, рентгенографический, люминисцентный анализы, методы измерения магнитной восприимчивости, метод магнитной радиоспектроскопии и другие, применение которых основано на магнитных,

электрических, гравитационных и других характерных свойствах карбонатов [8, 11–13]. Такое разнообразие методов объясняется сложностью изучения руд, связанное с тем, что многие породообразующие минералы, например, в бакальских карбонатных рудах — сидероплезит, доломит и магнезит, макроскопически трудноотличимы, а микроскопическая диагностика таких минералов очень трудоемка и часто не дает четкого представления о количестве этих минералов в породе и их структурных взаимоотношениях [11]. К тому же карбонатам свойственны очень близкие оптические константы. Так как все перечисленные выше методы имеют те или иные недостатки, то наибольший эффект в диагностике карбонатных руд, может быть получен только при применении целого комплекса методов.

Довольно оригинальный метод микроскопического изучения карбонатных руд Бакальского месторождения предложен в работе [8]. Этот метод позволяет быстро отличать карбонаты ряда магнезит-сидерит от карбонатов ряда доломит-анкерит, а также выявлять количественные и структурные взаимоотношения между минералами. Идея метода основана на различной диссоциации карбонатов и их способности давать в процессе термической диссоциации цветные продукты разложения. При нагреве первыми начнут разлагаться карбонаты, имеющие более низкие температуры диссоциации (сидерит, магнезит, доломит, карбонат кальция и т.д.).

В одной из первых работ, посвященных изучению минералогического состава сидеритовых руд, авторы [3] отмечают, что в этих рудах, как и в окисленных, следует различать примеси и главную основную карбонатную массу руды. Из минералов-примесей обнаружено небольшое количество кварца и спорадически встречающийся пирит. Глинозем, считают они, входит в состав глинистого вещества, а оксид железа (Fe_2O_3) — в гидраты оксида железа типа гетита и гидрогематита. Из минеральных примесей, содержащих серу, обнаружен пирит. Минералогическое исследование собственно рудной части сидеритовых руд позволило авторам прийти к выводу о том, что богатые сидеритовые руды мономинеральны, а бедные — биминер-

ральны. При этом в карбонатной части богатых сидеритовых руд была обнаружена только одна кристаллическая фаза, состоящая из молекулы FeCO_3 с примесью к ней всех прочих карбонатов магния, кальция и марганца в виде твердого раствора. Бедные сидеритовые руды заключали в своем составе две фазы: одну собственно сидеритовую, а вторую железисто-доломитовую. Микроскопическое исследование карбонатов производилось иммерсионным путем с переходом от иммерсионных определений к химизму карбонатов с помощью диаграммы $\text{FeCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{CaCO}_3$. Было установлено, что содержание MnCO_3 и CaCO_3 в любой богатой сидеритовой руде довольно постоянно (в среднем 2,40% MnCO_3 , отвечающее 1,48% MnO и 2,10% CaCO_3 , отвечающее 1,16% CaO). Результаты сравнений процентного содержания FeCO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 и MnCO_3 в богатых рудах, полученные на основании оптических и химических определений, показывают, что максимальное расхождение между величинами при определении FeCO_3 составляет 10,5%, при определении MgCO_3 — 20,0%, при определении CaCO_3 — 32,3%, а при определении MnCO_3 — 16,7%. При этом, чем больше в сидеритовых рудах наблюдается компонента MgCO_3 и меньше FeCO_3 , тем меньше у минеральных зерен показатель светопреломления ($N_o = 1,795 - 1,820$) и, напротив, чем больше в минерале содержится FeCO_3 и меньше MgCO_3 , тем показатель светопреломления N_o больше и достигает 1,840 и выше. Естественно, относиться к таким данным следует весьма осторожно, так как различие в содержании отдельных карбонатов (MgCO_3 и CaCO_3), определяемое разными способами, очень велико и часто превышает точность используемого метода.

Изучение вещественного состава карбонатных железных руд Бакала с помощью реакций окрашивания и термографического анализа, позволило авторам работ [5, 11–12] прийти к противоположной точке зрения. По их мнению, как бедные, так и богатые сидеритовые руды полиминеральны и чаще всего состоят из сидероплезита с механической примесью доломита, анкерита, магнезита и кальцита. Причем постоянную примесь в рудах составляют кварц и глинистый

материал. Полиминеральный характер большинства карбонатных пород Бакала они объясняют присутствием как в бедных, так и богатых рудах оксида кальция, который не может быть связан с сидероплезитом и который обычно входит в состав доломита, а также наличием дополнительных эффектов на дифференциальных кривых нагревания руд, связанных с примесью доломита. На основе анализа полученных результатов авторы работ сделали не совсем правильный вывод о возможности отделения включений доломита и магнетита от сидероплезита при механическом обогащении.

Наиболее полные и обоснованные результаты по минералогии карбонатных руд и вмещающих их карбонатных пород Бакальского железорудного месторождения получены автором работы [8]. С целью решения принципиального вопроса о моно- или полиминеральности руд автором было изучено около ста образцов из богатых карбонатных руд. В результате было установлено, что богатые сидеритовые руды не являются только мономинеральными. Среди них следует выделять и мономинеральные (однофазные) и полиминеральные (двухфазные), названные автором биминеральными, разности. Причем к самостоятельным кристаллическим фазам были отнесены минералы из различных изоморфных рядов и минералы, являющиеся крайними членами изоморфного ряда. В этом смысле мономинеральные разности богатых карбонатных руд образованы разностями минералов ряда магнезит-сидерит, марганец и кальций, которые самостоятельных минералов не образуют и являются изоморфными примесями. Биминеральные разности богатых руд помимо сидеритовой фазы содержат в своем составе еще железисто-доломитовую (железистый доломит, параанкерит и реже анкерит) фазу. При этом необходимо иметь в виду, что основным рудным компонентом карбонатных бакальских руд является не собственно сидерит (FeCO_3), а минералы непрерывного ряда изоморфных смесей (Mg, Fe) CO_3 . Не случайно на типичной для бакальских карбонатных руд кривой нагревания эндотермический эффект при температуре 540–580 °С, как отмечают авторы работы [6], характеризует процесс

разложения не собственно карбоната железа, а изоморфной смеси карбонатов магния, железа и марганца.

Установлено, что на фазовый состав карбонатных руд оказывает влияние содержание в них оксида кальция. Причем предельное содержание СаО в мономинеральных рудах (СаО входит в их состав в виде изоморфной примеси) составляет 1,5–2,0%. При более высоком содержании СаО в руде обнаруживаются включения минералов ряда доломит-анкерит. Следовательно, такие руды уже являются биминеральными. Наличие среди богатых сидеритовых руд моно- и биминеральных разностей было подтверждено химическими, термографическими, микроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями. Полученные автором [8] результаты имеют большое практическое значение, так как по содержанию СаО позволяют довольно точно определять содержание нерудной фазы. Последнее очень важно при разработке схем обогащения руд. Выполненные автором пересчеты данных химических анализов сидеритовых руд на минеральный состав, также показали, что основными рудными минералами богатых карбонатных руд являются сидероплезит и пистомезит, содержание FeCO_3 в которых колеблется от 80 до 55%. Эти данные хорошо согласуются с данными работы [14], автор которой отмечает, что сидероплезиты (70–95% FeCO_3) и пистомезиты (50–70% FeCO_3) являются наиболее распространенными и основными рудными компонентами бакальских карбонатных руд.

Изучение минералогического состава бедных карбонатных руд, проведенное в работе [8], показало, что все они являются полиминеральными (многофазными) рудами. Эти руды состоят из следующих фаз: сидеритовой, железисто-доломитовой, магнезитовой и кальцитовой, т.е. имеют, как правило, на две фазы больше, чем биминеральные руды. Магнезит и кальцит в качестве самостоятельных кристаллических фаз присутствуют в рудах, в которых содержание MgO выше 19%, а содержание СаО выше 15%. Содержание карбонатных компонентов в сидеритовых рудах приведено в табл. 1.1 [8].

Таким образом, результаты, полученные в работе [8], позволяют

четко подразделить все карбонатные руды Бакала на мономинеральные (однофазные), биминеральные (двухфазные) и полиминеральные (многофазные).

Таблица 1.1

Химический состав карбонатных руд Бакала, мас. %

Компоненты	Типы руд		
	Мономинеральные руды	Биминеральные руды	Полиминеральные Руды
FeO	больше 30	больше 20	10–20
CaO	1,5–2,0	от 1,5–2,0 до 10–15	больше 10–15
MnO	1,5–2,0	от 0,5 до 1,5–2,0	0,5–1,0
MgO	до 19	до 19	до 25–30

Сделанный автором вывод о моно- и биминеральном составе богатых и полиминеральном составе бедных карбонатных руд имеет не только большое познавательное (автор работы [4] считает, например, что все богатые сидеритовые руды мономинеральны), но и практическое значение. Это в частности связано с обоснованием возможности обогащения бедных карбонатных руд с целью получения сидероплезит-пистомезитовых концентратов.

Авторы работы [7], исследуя минеральный состав бакальских сидеритовых руд, впервые в своей работе дали краткое описание генетических типов главнейших рудообразующих минералов. К последним были отнесены сидерит, сидероплезит, пистомезит, доломит, анкерит и магнезит. Среди карбонатных пород Бакала они различают следующие генетические типы известняков и доломитов: известняки, доломитовые известняки и доломиты осадочного происхождения; доломитовые породы гидротермально-метасоматические; доломиты гидротермальные (жильные). Гидротермально-метасоматические доломиты отличаются от гидротермальных жильных доломитов по химическому составу более высоким содержанием кремнезема (0,51–1,49% против 0,07–0,32% SiO₂) и более низким содержанием монооксида железа (0,85–1,48% против 3,71–4,70% FeO).

Среди минералов группы сидерита авторы отмечают сидерит, сидероплезит и пистомезит, которые различаются между собой содержанием в них примеси MgO . Установлено, что в чистых сидеритах MgO может отсутствовать или присутствовать в количестве до нескольких процентов. Давая характеристику минералам этой группы с генетической точки зрения, они рассматривают их свойства в зависимости от гидротермально-метасоматического и гидротермального видов происхождений. При этом в метасоматических минералах отмечается повышенное содержание кремнезема — от 4,23 до 9,18%, тогда как в гидротермальном жильном сидерите содержание кремнезема составляет всего лишь 0,13–0,65%. В составе остальных компонентов каких-либо резких различий не наблюдается. Произведенные пересчеты химического состава образцов на минеральный показали, что содержание в них FeCO_3 колеблется от 56 до 70%, MgCO_3 — от 25 до 40%, а CaCO_3 — от 0,0 до 1,5–2,0%. Следовательно, по содержанию FeCO_3 и MgCO_3 минералы следует отнести к сидероплезиту и пистомезиту. Чистые разновидности сидерита на Бакале встречаются довольно редко.

Термические исследования образцов из гидротермально-метасоматической и гидротермальной руды показали присутствие на кривых нагревания эндотермического эффекта соответственно при температурах 600 и 580 °С и экзотермического эффекта при температурах 720 и 760 °С.

Установление различных генетических типов минеральных разновидностей представляет определенный интерес как для выявления генезиса Бакальских железорудных месторождений, а также позволяет установить основные закономерности их размещения и наметить главнейшие типовые признаки для нахождения новых рудных залежей.

В работе [6], посвященной изучению минералогического состава бакальских карбонатных руд, ничего принципиально нового не получено. Ценность ее состоит в том, что автор на основе выявления некоторых особенностей и различий в вещественном составе руд,

пытался увязать полученные результаты с наиболее перспективными процессами их обогащения. В работе [6] исследовано семь типов бакальских карбонатных руд, различающихся содержанием нерудных включений. На основании физико-химического исследования процесса разложения бакальского сидероплезита было установлено, что в результате обжига этих руд происходит образование не только магнитной окиси железа, но и твердого раствора гамма-окиси железа в магнезиоферрите. Изучение удельной магнитной восприимчивости сырых и обожженных образцов показало, что большинство пород, сопровождающих карбонатные руды, частично или полностью теряют свои магнитные свойства, а все рудные образцы становятся ферромагнитными, т.е. способными сепарироваться в слабом магнитном поле. Более высокая магнитная восприимчивость необожженных рудных образцов по сравнению с магнитной восприимчивостью вмещающих пород, позволила автору прийти к выводу о возможности сепарации бакальских карбонатных руд в сильном магнитном поле. Различие в плотностях дает возможность применять к таким рудам гравитационные методы обогащения.

Исследования, связанные с уточнением характера связи в рудах рудных компонентов с нерудными, показали, что примеси магния и марганца не отделяются от железа даже при тонком измельчении. Не выделяется из плотных однородных руд и кремнезем, связанный с хлоритами. Наиболее просто происходит удаление из концентратов глинозема и оксида кальция, однако это не представляет большого практического интереса.

Обогащение забалансовой карбонатной руды (18,54% Fe), проведенное сепарацией сырой руды в сильном магнитном поле и магнетизирующим обжигом в агломерационной чаше с дальнейшей сепарацией в слабом магнитном поле позволило выявить следующее. Концентрат сухого обогащения в сильном магнитном поле по содержанию железа весьма мало отличается от обжигмагнитного концентрата, пересчитанного на сырую руду (27,3% против 28,12%). Содержание примесей кремнезема и глинозема в нем снижается несколько

интенсивнее, а содержание оксида кальция и магния, наоборот, в обжигмагнитном концентрате снижается значительно, чем в концентрате сильного поля.

В другой работе [9] авторы, анализируя обширные данные по минералогическим исследованиям и по обогатимости карбонатных руд, пришли к ряду обобщений. Карбонатные железные руды существенно различаются между собой количественным минеральным составом (табл. 1.2).

Таблица 1.2

***Пределы колебаний минеральных составляющих
в карбонатных железных рудах***

Минеральные составляющие	Пределы колебаний, %	Минеральные составляющие	Пределы колебаний, %
Сидероплезит	44,2–93,0	Кварцит	2,0–5,0
Доломит	2,7–32,9	Диабаз	0,5–6,0
Кремнисто-глинистые сланцы	3,0–12,7	Барит	0,2–3,5
Кварц	1,5–22,0	Апатит	0,2–0,001
		Пирит	0,1–2,0

Причем руды отдельных генетических разновидностей различаются между собой также по содержанию сидероплезита и по текстурным характеристикам (богатые руды имеют в основном массивную текстуру, а бедные — сложную, полосчатую). Невозможность получения равноценных технологических показателей при обогащении руд обусловлена содержанием в рудных минералах карбонатов с переменным содержанием магния. Это вызвало необходимость классификации карбонатных руд, произведенной авторами на основании технологических показателей, полученных при обогащении руд, и их текстурно-минералогических особенностей. При этом для различных типов руд были предложены различные схемы подготовки их к плавке или отдельное обогащение по одинаковым схемам.

Использование разработанной технологической классификации руд представляет определенный интерес, так как позволяет вычислять расчетные показатели обогащения при наличии количественных соотношений между различными типами, сортами и группами руд.

1.2. О генезисе карбонатных руд Бакальского железорудного месторождения

Особенности химического и вещественного состава бакальских карбонатных руд, а также большое многообразие текстур, как уже отмечалось, во многом определяются условиями их образования. Поэтому рассмотрение вопроса о генезисе этих руд представляет определенный интерес.

Образование бурых железняков на площади Бакальского рудного поля, связанное с протеканием процессов выветривания и окисления сидеритовых руд и других железосодержащих пород, ни у кого не вызывает сомнения.

Относительно генезиса карбонатных сидеритовых руд высказывались различные гипотезы, но не одна из них не получила всеобщего признания до настоящего времени. Наибольший интерес представляют две гипотезы: гидротермально-метасоматическая и осадочная. Первая гипотеза была высказана авторами работ [15] и [16] еще в 1900 г. Дальнейшее развитие она получила в работах [14, 17–20] и ряда других. Сторонники гидротермально-метасоматической гипотезы большое внимание уделяли изучению вещественного состава самих руд, их минералогии, взаимоотношению руд с вмещающими породами, морфологии рудных тел. Автор работы [14], указывая на сложную историю формирования месторождений Бакала, выделяет пять последовательных этапов: доломитизация — обогащение карбонатных пород вдоль трещин сброса магнием путем замещения и перекристаллизации известняков; сидеритизация — обогащение доломитизированных известняков и доломитов углекислым железом

путем замещения и перекристаллизации их; минерализация — обогащение сидерита сульфидами железа, меди, свинца и целым рядом минеральных ассоциаций других элементов; турьитизация — декарбонизация сидерита и дегидратация лимонитов с образованием мало-гидратного оксида железа — турьита; лимонитизация — гидратация сидерита и турьита с расщеплением и обособлением друг от друга марганцевых и железистых соединений.

Наиболее детальный анализ научных работ по этой теории и ее аргументированное обоснование приведены в монографии [8]. В ней автор справедливо отмечает, что установленные сторонниками гидротермально-метасоматической гипотезы факты дают возможность лучше понять генезис Бакальских месторождений и более детально вести их разведку. Тем не менее, задача восстановления всей совокупности явлений и условий, приведших к формированию этих месторождений, все еще остается полностью не решенной. Доводы сторонников осадочного генезиса руд Бакала автор считает не обоснованными, иногда просто произвольными и в большинстве случаев не отвечающими действительности.

Авторы работы [7], отрицая гипотезу осадочного образования сидеритовых руд Бакала, пришли к стройным выводам в пользу гидротермальной теории. Образование железорудных месторождений на Бакальском рудном поле они связывают с просачиванием из глубинных магматических очагов послемагматических растворов через толщи карбонатных пород и углисто-глинисто-песчанистых сланцев протерозоя и с развитием около трещин метасоматических процессов, сопровождающихся замещением известняков доломитами, а доломитов — сидеритами.

Идея осадочного происхождения бакальских руд была выдвинута впервые в 1931 г. [21], хотя и не нашла своего надежного подтверждения фактическим материалом. В работе [22], рассматривая условия образования сидеритовых руд Бакальских месторождений, автор приводит в качестве одного из важнейших факторов возникновения первичных карбонатных руд многократное переслаивание

сидеритовых руд с вмещающими породами — доломитовыми известняками, углисто-глинистыми сланцами и т.д. Такое многократное чередование сидеритовых руд с другими осадочными породами автор объясняет обычной ритмичностью в накоплении осадков. Приводя большое количество факторов в пользу первичного осадочного образования карбонатных руд Бакала, он считает, что это в свою очередь создает уверенность в широком распространении их в пределах всей бакальской свиты.

Автор работы [23] на основании изучения условий залегания сидеритовых руд Бакальских месторождений в разрезе и по простиранию приходит к выводу о приуроченности рудных залежей к определенным фациальным условиям, также свидетельствующим об осадочном их происхождении. Причем он, как и автор работы [22], считают в свою очередь доводы сторонников гидротермально-метасоматической гипотезы не совсем убедительными и доказательными.

О том, что затронутый вопрос о генезисе сидеритовых руд Бакала очень сложен, многогранен и ждет своего разрешения, можно судить по оживленной дискуссии, которая происходит между сторонниками различных гипотез [24–25]. Не случайно некоторые авторы, уделявшие очень большое внимание вопросам развития Бакала, начинают колебаться между осадочной и гидротермальной концепциями [10]. Другие из них [26] делают попытку возродить представления об инфильтрационном образовании бакальских сидеритов. Автор работы [10] в этом плане справедливо отмечает, что эти гипотезы наряду с положительными сторонами, имеют и свои слабые места. Все это свидетельствует о том, что вопрос о происхождении первичных руд Бакальского месторождения полностью не изучен и требует дальнейших более глубоких исследований.

2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИДЕРИТОВОЙ РУДЫ В ДОМЕННЫХ ПЕЧАХ В РАЗЛИЧНОМ ВИДЕ

Прогресс в развитии черной металлургии определяется, в первую очередь, состоянием ее сырьевой базы и качеством подготовки железорудного сырья.

Как уже отмечалось, сидеритовые руды несмотря на большие запасы в силу ряда специфических особенностей не нашли широкого применения в черной металлургии. В связи с этим большого внимания заслуживают вопросы, связанные с разработкой и совершенствованием технологии подготовки сидеритовых руд Бакальского месторождения к доменной плавке. Это позволит в какой-то мере решить проблему дефицита железорудного сырья на металлургических заводах Урала.

Сидеритовые руды могут быть использованы в доменных печах в сыром виде, в обожженном состоянии после термообработки в окислительной атмосфере, в виде агломерата и в виде металлизированного продукта после восстановительного обжига.

Вначале проведем краткий обзор литературы по использованию сидеритовой руды за рубежом. В широких промышленных масштабах сидеритовые руды используют для производства чугуна в Чехии, Словакии, Польше, Югославии, Австрии, а в небольших количествах — в Канаде, ФРГ, США, России. В настоящее время в большинстве стран сидеритовые руды подвергают обогащению в тяжелых средах. В Канаде, ФРГ, Австрии этот метод применяют уже более 30 лет [27–31].

На горно-обогатительном предприятии Эрцберг, Австрия, разработана и освоена в промышленных условиях технология переработки мелких классов (6–0 мм) бедных сидеритовых руд, предусматривающая обогащение руды крупностью 6–2 мм в гидроциклонах с тяжелой суспензией производительностью 55 т/ч и мелочи 2–0 мм в

винтовых сепараторах [27]. При обогащении сидеритовой руды крупностью 6–0 мм с содержанием 26,6% Fe получают концентрат, содержащий 36,5% Fe, и хвосты с 20,0% Fe для агломерационного производства.

Комплексное использование сидерито-баритовых руд осуществляют на предприятиях в Руднянах, Чехия [28]. Сидеритовые и баритовые руды на обогатительной фабрике перерабатывают отдельно. Исходную сидеритовую руду с содержанием 27,96% Fe и 0,16% Si дробят в конусных и молотковых дробилках, измельчают в мокрой шаровой мельнице до крупности 6–0 мм, а затем подвергают магнитной сепарации, обезвоживают в спиральных классификаторах (раздельно для магнитной и немагнитной фракций) и измельчают до крупности 0,071 мм. Горным институтом Словацкой Академии наук совместно с железорудными предприятиями разработана и проверена в промышленных условиях новая технология переработки этих руд, включающая обогащение в тяжелых средах. Проблема усовершенствования технологической схемы фабрики возникла в связи с ожидаемым уменьшением содержания железа в исходной руде до 25,26% [28]. Полученный на обогатительной фабрике сидеритовый концентрат подвергают агломерации. Предварительная подготовка шихты включает перемешивание флотационного сидеритового концентрата влажностью 7–9% с известью в шнековом смесителе, смешивание в барабанном смесителе, куда подают пыль и воду для увлажнения, получение микроокатышей в барабанном окомкователе, дозировку топлива (коксыка) на окатыши и смешивание окатышей с остальной частью шихты. Подготовленную шихту подают на агломашину площадью спекания 70 м², затем агломерат дробят в зубчатой дробилке и грохотят. Надрешетный продукт крупностью плюс 8 мм транспортируют в охладитель, и после охлаждения — в бункер агломерата. Подрешетный продукт крупностью минус 8 мм представляет возврат. При спекании шихты, содержащей микроокатыши, в агломерационном цехе достигается удельная производительность 18 т/(м² сут).

За рубежом широко применяют обжиг сидеритовых руд

в шахтных и вращающихся печах. Одна из современных технологий предусматривает магнитную сепарацию после обжига. Магнетизирующему обжигу подвергают руды наиболее крупных железорудных месторождений в Нижней Слане, Чехия, представляющие собой скопление сидеритов и анкеритов следующего состава, мас. %: 31,61 Fe; 1,97 Mn; 3,00 CaO; 4,50 MgO; 13,97 SiO₂; 1,97 Al₂O₃; 0,15 P₂O₅ [29]. После добычи руду дробят до крупности минус 25 мм, затем подвергают магнетизирующему обжигу во вращающейся трубчатой печи длиной 85 и диаметром 4,2 м, работающей на природном газе. Производительность печей составляет 62,5 т/ч. Обоженный продукт измельчают в мокрой шаровой мельнице до крупности минус 0,25 мм, а затем подвергают четырехстадийной магнитной сепарации. После этого получают концентрат с содержанием 51,7–52,4% Fe; 6,7% SiO₂ при извлечении 84,2% Fe.

В лабораторных условиях опробован метод частичной металлизации руды Нижней Сланы углем (до 17% по массе) при температуре 800–900 °С и продолжительности восстановления 40 мин [30]. Магнитная сепарация восстановленного продукта дала возможность при равной напряженности магнитного поля получить более богатый концентрат, содержащий до 67,3% Fe. С помощью рентгеновского микроанализа установлено, что часть железа в зернах концентрата присутствует в металлической форме.

На предприятиях Демир Хисар и Таймитте, Югославия, применяют гравитационные схемы обогащения (обогащение в тяжелых суспензиях) руды крупностью 100–3 мм [31]. На горно-металлургическом комбинате Сабинув, Польша, сидеритовые руды Клобуцко-Ченстоховского месторождения обогащают по комбинированной обжиг-магнитогравитационной схеме. В России сидеритовые руды представлены в основном Бакальским месторождением, которое разрабатывается свыше 200 лет. Их подвергают окислительному обжигу в шахтных печах с последующим магнитным обогащением или спеканию на агломерационной машине.

Анализ существующих способов подготовки сидеритовых руд

показал, что во всех странах, где используются сидеритовые руды, их подвергают предварительному обогащению гравитационным, обжиг-магнитным, реже — флотационным методами перед использованием в доменной плавке.

Использование сидеритовых руд в сыром виде нецелесообразно, так как диссоциация карбонатов железа, магния, марганца и кальция сопровождается большим потреблением теплоты. Кроме того, выделяющийся от разложения карбонатов диоксид углерода оказывает очень сильное затормаживающее действие на процессы косвенного восстановления в доменной печи. Даже небольшое количество диоксида углерода резко замедляет восстановление оксидов железа. Это связано с тем, что молекулы CO_2 лучше адсорбируются на поверхности восстанавливаемого оксида, чем молекулы CO . В результате даже при небольшом содержании диоксида углерода в газе в адсорбированном слое соотношение молекул CO_2 и CO получается близким к равновесному. При наличии в шихте крупных кусков сидеритовой руды, процесс разложения карбонатов может затянуться и перейти в зону прямого восстановления. В этом случае CO_2 начнет взаимодействовать с углеродом кокса с поглощением теплоты. Следовательно, во всех рассмотренных случаях, связанных с использованием в печах сырой сидеритовой руды, расход кокса возрастает.

Применение в доменных печах обожженной сидеритовой руды исключает протекание в них нежелательных процессов, связанных с разложением карбонатов и действием CO_2 на восстановимость руды. Процессы декарбонизации в этом случае переносятся в шахтные печи, в которых происходит обжиг руды в окислительной атмосфере. Причем качество обжига сидеритовых руд обусловлено не только температурно-временным режимом их термообработки, но и в свою очередь определяется строением руд (мелко- или среднезернистые, плотные), их структурой, химическим и минералогическим составами. Эксплуатация месторождений, сидеритовые руды которых резко отличаются по своим свойствам в худшую сторону как в пределах одного месторождения, так и от месторождения к месторожде-

нию, привела к значительному снижению и металлургических свойств обожженных сидеритовых руд.

Подготовка руды к обжигу, сам процесс обжига и последующее обогащение обожженного продукта связаны со значительными затратами. Кроме того, после протекания процессов декарбонизации происходит разупрочнение кусков руды, сопровождающееся образованием значительного количества мелочи. Дополнительное количество мелочи образуется при транспортировке и загрузке обожженной руды в доменную печь. В результате гидравлическое сопротивление столба шихтовых материалов увеличивается, а газопроницаемость слоя уменьшается. Поэтому нет оснований ожидать высоких технико-экономических показателей доменной плавки при использовании в железорудной части шихты обожженных сидеритовых руд. Следовательно, в условиях дальнейшей интенсификации всех металлургических процессов, экономическая целесообразность применения данного способа подготовки сидеритовых руд в широких масштабах маловероятна.

Повышение прочности обжигаемой руды за счет процессов твердофазного спекания практически затруднено из-за низкой температуры обжига. Наличие сланцев и повышенного количества пустой породы в руде не позволяет, в результате образования спеков, поднимать температуру обжига выше $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как процессы твердофазного спекания начинают играть в упрочнении материалов существенную роль при температурах порядка $1300\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Предварительное обогащение руды в тяжелых средах несомненно позволит в будущем увеличить содержание в ней железа, но вряд ли радикально разрешит проблему, связанную с увеличением температуры обжига, так как и в этом случае вероятность образования жидких фаз будет очень велика. Планируемая в свое время классификация сидеритовой руды на более однородные классы крупностью $30\text{--}10\text{ мм}$ и $60\text{--}30\text{ мм}$, связанная с введением в эксплуатацию корпуса грохочения, безусловно, позволила бы обеспечить равномерность распределения газового потока по сечению печи, а следовательно,

и более равномерный обжиг руды, и в какой-то мере повысить величину средней прочности материала. Но в целом проблема увеличения прочностных свойств обожженной сидеритовой руды и в этом случае останется нерешенной.

Наиболее перспективными работами, которые наиболее целесообразно проводить на существующих шахтных печах, следует считать работы, направленные на увеличение содержания железа в обожженном продукте. В связи с этим представляет определенный интерес разработка технологии обжига руды при совместном использовании природного газа и тощих углей. При обоснованном выборе соотношения расходов твердого топлива и природного газа в рабочем пространстве печи можно создать нейтральную или даже восстановительную атмосферу. Так как дефицит в природном газе непрерывно возрастает, то актуальность проведения таких работ не вызывает сомнения.

Практика работы доменных печей показывает, что наибольший экономический эффект может быть получен при использовании металлизированного сырья. В связи с этим другим перспективным направлением по использованию сидеритовых руд следует считать направление, связанное с реализацией разработанной институтами ВНИИМТ и Уралмеханобр технологии процесса восстановительного обжига сидеритовых руд [32]. Была построена опытно-промышленная шахтная печь для восстановительного обжига. Давая оценку этому способу подготовки, нужно учитывать большие затраты теплоты на процесс, составляющие около $12,6 \cdot 10^6$ кДж на 1 т восстановленного продукта. Так как осуществление процесса связано кроме того с большим расходом природного газа, то можно с уверенностью говорить о высокой стоимости конечного продукта. Поэтому не случайно немецкая фирма Корф, являющаяся единоличным поставщиком установок по реализации способа Мидрекс (прямое получение железа), из множества предложенных вариантов по использованию различных топлив проработала вариант по применению в установке газифицированного угля.

Производство агломерата из шихт, содержащих сидеритовые руды, также связано с большими эксплуатационными затратами на доизмельчение руд. Кроме того, такие агломераты характеризуются более низким содержанием железа, обладают меньшей восстановимостью, чем, например, сырые или обожженные сидеритовые руды. С другой стороны, кусковатость агломератов и их высокая пористость оказывают положительное влияние на ход доменной плавки. В перспективе, учитывая все вышеизложенное, несмотря на высокую стоимость продукта, агломерация может стать одним из основных способов подготовки сидеритовых руд к плавке.

Вопрос о целесообразности принятия в качестве окончательного варианта того или иного способа подготовки сидеритовых руд к плавке (или нескольких способов) можно правильно решить в современных условиях лишь путем оценки возможностей и недостатков каждого способа путем проведения доменных плавов на шихте, включающей в себя сырые, обожженные, восстановленные сидеритовые руды, а также агломераты, полученные с добавкой большого количества сидеритовых руд.

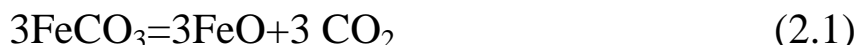
Ниже рассмотрены вопросы, связанные с использованием сырой, обожженной и восстановленной сидеритовой руды, а также агломератов, полученных с добавкой большого количества сидеритовой руды. Дан анализ большинства работ, посвященных агломерации сидеритовых руд за довольно большой отрезок времени.

2.1. Использование сидеритовой руды в сыром виде

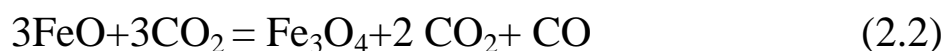
Плавка необожженных сидеритовых руд приводит к разложению содержащихся в них карбонатов железа (FeCO_3), магния (MgCO_3), марганца (MnCO_3) и кальция (CaCO_3), образующих изоморфную смесь в массе руды (в богатых рудах содержание отдельных карбонатов может составлять 90% и более). Это вызывает запаздывание хода восстановления оксидов железа и увеличение общего

расхода теплоты на разложение карбонатов. Разложение карбонатов в кусках приводит к резкому возрастанию их пористости за счет выделения диоксида углерода. Поэтому первоначальное отставание в ходе восстановления должно компенсироваться исключительной пористостью руд и меньшей степенью окисления оксидов железа, на что указывал автор [33] еще в 1936 г.

Из написанных реакций разложения карбоната железа:



и



реакция (2.2) является обратимой и при температурах выше 700 °С, как следует из диаграммы равновесия, не может дойти до конца в направлении образования магнетита. Поэтому продуктами разложения сидеритовой руды, например, в рабочем пространстве доменной печи, при отсутствии воздуха будут Fe_3O_4 , FeO , CO_2 и CO . В случае обжига сидеритовой руды в окислительной среде (в шахтной печи) конечным продуктом разложения будет оксид железа Fe_2O_3 .

Опыты, проведенные автором [34], действительно показали, что скорость восстановления сырой сидеритовой руды после разложения в интервале температур 700–900 °С превышала скорость восстановления бурого железняка в том же температурном интервале более чем в полтора раза. Вследствие этого конечная восстановимость сырой сидеритовой руды в диапазоне умеренных температур до 900 °С (соответствует зоне косвенного восстановления в доменной печи) оказалась также выше, чем восстановимость бурого железняка, несмотря на запаздывание начала ее восстановления [35].

Кроме того, разложение сидеритовых руд в печах должно происходить за счет избыточной теплоты колошниковых газов практически без дополнительного расхода кокса (правда на практике это

положение не всегда реализуется). Это предположение в некоторой степени подтвердилось результатами, полученными при плавке шихты, состоящей из 60% сидеритовой руды и 40% бакальского агломерата на ЧМЗ (г. Челябинск), когда температура колошниковых газов не превышала 175 °С [36]. При плавке магнетитовых руд и агломератов из них температура колошниковых газов составляла до 350 °С. К такому же выводу пришли и сотрудники Ленинградского политехнического института.

Существующее мнение о том, что плавка сидеритовых руд приводит к повышению расхода кокса, снижению производительности доменных печей и теплотворной способности колошникового газа за счет обогащения его диоксидом углерода в какой-то мере было также опровергнуто практикой работы доменных печей на шихте, содержащей сырые сидеритовые руды. Опытными плавками на ЧМЗ была доказана возможность получения передельного чугуна на шихте, содержащей 30–60% сидеритовой руды [37]. При этом было установлено, что повышение расхода кокса при плавке сырой сидеритовой руды наблюдалось только при недостаточно мелком дроблении (до 120 мм в поперечнике) и как следствие этого запаздывание процесса разложения. При дроблении сидеритовой руды до 30–40 мм расход кокса даже понижался в среднем на 5%.

Бакальские сидеритовые руды имеют и ряд других преимуществ, облегчающих возможность их проплавки в сыром виде. Так, в результате высокой природной основности сидеритовых руд становится возможной проплавка их в смеси с другими рудами, имеющими кислую пустую породу, что ведет к резкому сокращению расхода известняка и уменьшению количества шлака. Расход кокса при этом также значительно понизится. При загрузке в доменную печь сырые сидеритовые руды практически не образуют мелочи и сохраняют свою высокую прочность, обеспечивая при этом хорошую газопроницаемость столба шихтовых материалов в верхней зоне, вплоть до температур активного разложения карбонатов. Указанное обстоятельство позволяет форсировать работу доменных печей

и способствует поддержанию устойчивого теплового режима плавки [36]. Высокая плотность сидеритовых руд приводит при их использовании к уменьшению объема материалов на единицу выплавляемого чугуна и способствует повышению коэффициента использования объема печи.

Повышенное содержание в сидеритовых рудах Бакальского месторождения карбоната магния должно сказаться на условиях разложения, увеличении углекислоты в газах, а главное на шлакообразовании, характере шлаков и связанной с этим шихтовке. При использовании одних сидеритовых руд в шихте доменных печей содержание магнезии в шлаке будет составлять более 30% [38–39]. Автор работ [38–39], исследуя особенности высокомагнезиальных шлаков системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$ показал, что шлаки с содержанием 30% MgO и температуре 1400 °C получаются практически твердыми. Следовательно, одни сидеритовые руды вследствие их высокой основности и значительного содержания магнезии не могут проплавляться в доменных печах.

Опыта плавки сырых сидеритовых руд практически не имелось до 1950 г. В 1945–1946 гг. ЧМЗ качественных сталей успешно проплавил несколько тысяч тонн бакальских необожженных карбонатных руд в качестве подшихтовки к бакальским окисленным рудам. Подробных данных о результате проведенных плавов в литературе не имеется. Известно одно, что процесс плавки в доменной печи при этом шел лучше обычного [40]. Результаты, полученные при плавке карбонатной руды в доменной печи, работающей в Натале (Южная Африка) [41], также не внесли дополнительной информации по этому вопросу из-за существенного отличия вещественного состава использованных в плавке руд от обычных шпатовых железняков.

Отсутствие надежных данных о физических свойствах высокомагнезиальных шлаков ($\text{MgO} > 20\%$) и случаев доменной плавки на коксе при таком высоком содержании магнезии длительное время сдерживало использование сырых сидеритовых руд в доменных печах. Тем более существовало мнение, что разложение углекислых

солей в рудах будет вызывать столь значительное запаздывание восстановительного процесса, что в области умеренных температур (до 900 °С) он, по существу, происходить не будет. Практически, как отмечается в работе [36], это должно было привести к сокращению восстановительной области доменной печи, а следовательно, к ухудшению использования объема и к увеличению расхода кокса. Это мнение было опровергнуто упомянутой уже выше работой [33], в которой автор экспериментальным путем установил при исследовании восстановления сидеритовых кусков водородом, что процесс разложения сидеритовых руд в доменной печи не должен приводить к затягиванию восстановления и переноса его окончания в область высоких температур.

Обоснование возможности плавки сырых бакальских сидеритовых руд проведено в работе [36]. В ней авторами дан анализ результатов по изучению процессов разложения и восстановления кусков сидеритовой руды в токе газа, состоящего из 60% СО и 40% N₂. Установлено, что основным фактором, лимитирующим восстановимость сырых сидеритовых руд, является скорость их разложения, зависящая в свою очередь от температуры газовой среды и от крупности кусков. Разложение сидеритовых руд в кусках размером до 50 мм заканчивается примерно к 700 °С. Это дало авторам основание сделать предположение о том, что разложение сидеритовых руд будет происходить в верхних горизонтах печи в основном за счет избыточной физической теплоты газов и заметного дополнительного расхода кокса не потребуется.

Среди немногочисленных работ, посвященных использованию сырых сидеритовых руд в доменных печах, следует отметить работы [36, 42–43]. В одной из них [36] приведены результаты опытной плавки, состоящей из трех периодов (1, 2, 3) на печи № 2 ЧМЗ с использованием в шихте 30; 40,7 и 60% сидеритовой руды. Причем в 1 и во 2 периодах сидеритовые руды плавил в смеси с бакальскими бурыми железняками и агломератом, а в 3 периоде — только с агломератом.

Анализ работы печи за 1 период показал, что с вводом в шихту 30% сидеритовой руды ее работа значительно улучшилась. Печь шла ровно, принимая большее количество дутья. Число подач увеличилось на 25%. Хотя в этот период работы агломерата и металлодобавок в шихте было значительно меньше, расход кокса практически не увеличился, а среднесуточная производительность повысилась на 19,1%.

Увеличение содержания сидеритовой руды в шихте до 40,7% привело к дальнейшему улучшению ровного хода печи. Несмотря на более высокое содержание агломерата в обычной шихте (52,9%) и металлодобавок (277 кг/т) по сравнению с опытной шихтой (соответственно 32,6% и 216 кг/т), производительность печи увеличилась без изменения расхода кокса. Расход известняка при этом сократился в 1,6 раза.

В 3 период плавки бурые железняки, как отмечалось, были выведены из шихты и заменены сырыми сидеритовыми рудами. Ход печи в этот период был значительно ровнее. Количество подач также увеличилось. Расход дутья как и во 2 периоде колебался от 1,9 до 2,0 м³/с. Средняя температура дутья составила 552 °С, т.е. по сравнению со 2 периодом увеличилась на 39 °С. Несмотря на более форсированный ход печи и уменьшение содержания в шихте влаги более чем в три раза (по сравнению с плавкой бурых железняков и агломератов), температура колошника была низкой (134 °С). Содержание диоксида углерода в колошниковом газе повысилось с 13,57 до 14,40%, а оксида углерода с 26,47 до 27,69%. В результате теплота сгорания газа возросла с 3957 до 4020 кДж/м³. Авторы объясняют это низкой степенью окисленности железа в сидеритовых рудах (FeO) и сокращением расхода известняка при их плавке. Сократился расход кокса на чугун из рудной части шихты на 6,1%, а известняка в 1,6 раза. Низкую температуру колошника и сокращение расхода кокса при плавке сидеритовых руд авторы работы связывают с высокой восстановимостью руды и возможностью ее разложения за счет избыточной теплоты газов без дополнительного расхода кокса. Такое объяснение, по-видимому, следует считать не совсем обоснованным,

так как большое влияние на снижение расхода кокса окажет сокращение количества шлака и улучшение условий газораспределения в печи за счет повышения кусковатости шихты, содержащей сидеритовую руду.

Шлаковый режим доменной плавки при использовании в шихте сидеритовой руды был вполне удовлетворительным. Содержание кремнезема и глинозема в шлаках колебалось от 53 до 55%, а магнезии в 1 период — от 8,5 до 11,0%, во 2 периоде оно составило 15,22%, а в 3 периоде шлаки содержали в среднем около 18% MgO. Шлаки такого состава были достаточно подвижны и каких-либо затруднений в работе печи не вызывали.

Давая технико-экономическую оценку различных способов подготовки сидеритовых руд к доменной плавке, авторы справедливо отмечают, что сидеритовая руда и агломерат из нее вне зависимости от расхода по добыче всегда дороже сырой сидеритовой руды на сумму стоимости передела, что естественно не может не сказаться на себестоимости чугуна. Практика использования обожженных сидеритовых руд и агломератов из них в доменных печах подтвердила это высказывание.

Ценность рассмотренной работы состоит в том, что в ней сделана, по существу, первая попытка систематизации и анализа данных по использованию в доменных печах шихт, содержащих значительное количество сидеритовой руды. К сделанным в работе выводам относительно удельного расхода кокса и производительности печей нужно относиться критически, так как в различные периоды опытной плавки не были созданы идентичные условия по качеству сырых материалов, величине коксовой подачи и способу загрузки. Кроме того, продолжительности отдельных периодов опытной плавки были настолько малы, что сильно затрудняли применение статистических методов для обработки результатов и увеличивали значение случайных факторов. На целесообразность введения поправок в результаты работы [36] указывает и автор работы [42].

Изучая применение сырой сидеритовой руды в доменной

плавке, автор работы [42] на основе анализа лабораторных исследований и практических данных о поведении кусков сидеритовой руды в доменных печах, установил следующую зависимость времени разложения от размера куска (табл. 2.1).

Таблица 2.1

***Зависимость условий разложения
кусков сидеритовой руды от их размеров***

Размер куска, мм	Масса, кг	Условия полного разложения	
		температура, °С	продолжительность нагрева, ч – мин
10	0,0185	700	2–00
20	0,0320	745	2–15
30	0,1012	775	2–25
50	0,4549	900	3–15

Приведенные в таблице данные представляют большой практический интерес, так как показывают, что для достижения полного разложения сидеритовой руды до поступления ее в зоны высоких температур размер кусков не должен превышать 50 мм. Анализируя длительную работу доменной печи № 1 на ЧМЗ на шихте, содержащей до 64,5% сырой сидеритовой руды, автор приходит к более реальному выводу, отмечая увеличение расхода кокса во всех случаях повышения содержания в шихте сидеритовой руды. Последнее вызвано уменьшением содержания железа в металлической части шихты в результате замены бурых железняков. Это подтверждается и средними показателями работы всего цеха за длительные периоды времени. Ход печи при высоком расходе сидеритовой руды был совершенно ровным, без подвисаний и осадок. Введение в шихту больших количеств сидеритовой руды с высоким содержанием магнезии привело к резкому повышению концентрации MgO в шлаках (содержание MgO в шлаке колебалось от 10 до 25%). При этом нужно учитывать, что вязкость шлаков с содержанием MgO > 20% резко возрастает даже при небольшом понижении температуры. Так, если

шлак с 35% MgO при 1500 °С имеет вязкость 10 пуаз, то при 1450 °С он становится уже твердым. Естественно, понижение температурного интервала, в пределах которого шлак обладает достаточной текучестью, обязательно приведет к определенным трудностям при ведении доменной плавки.

Дальнейшая практика использования бакальских сидеритовых руд в сыром виде не только в больших, но и в малых доменных печах (Сатка, Чусовая, Нижняя Салда и др.), еще раз подтвердила возможность их применения без ухудшения технико-экономических показателей работы печей. На ряде заводов с участием сырой сидеритовой руды освоена выплавка ферросилиция на шихте из бакальских бурых железняков, сидеритовой руды и агломерата из бурых железняков с технико-экономическими показателями, превосходящими все ранее достигнутые в области выплавки этого ферросплава в доменных печах [43]. Использование сырой сидеритовой руды при выплавке малофосфористых чугунов на Саткинском заводе позволило увеличить в несколько раз выпуск этих чугунов высших марок. Для окончательного решения вопроса о целесообразности использования сырых сидеритовых руд в доменном переделе необходимо провести опытные плавки на современных доменных печах на шихте, содержащей значительное количество сидеритовой руды, обожженной, а также содержащей большое количество агломерата. При этом необходимо также определить среднее количество мелочи, образующейся при транспортировке обожженной сидеритовой руды от момента выгрузки ее из шахтной печи до момента загрузки на колошник доменной печи, и оценить ее влияние на газодинамический режим и основные показатели плавки.

2.2. Использование сидеритовой руды в обожженном виде

Технология доменной плавки с использованием обожженной сидеритовой руды в шихте и шлаковый режим доменных печей

с высоким содержанием оксида магния (18–22%) были отработаны на Ашинском и Саткинском металлургических заводах [44]. Первые опытные плавки с небольшим количеством в шихте обожженной сидеритовой руды (23%) показали, что производительность печи выросла, а расход кокса и известняка снизился по сравнению с плавкой на одних бурых железняках. Увеличение содержания в шихте обожженной сидеритовой руды до 50% привело к снижению расхода кокса на 50–60 кг/т чугуна и повышению производительности печи на 6%. Дальнейшее увеличение содержания обожженной руды в шихте до 60% привело к снижению производительности плавки в связи с повышением содержания магнезии в шлаках до 20,4%. В результате был сделан вывод о том, что оптимальное содержание обожженной сидеритовой руды в шихте должно составлять 50–55%. Отмечалась хорошая работа доменных печей, а шлаки имели хорошую текучесть. Благоприятное влияние на физические свойства шлаков с высоким содержанием магнезии оказывает наличие в них 1,5–2,0% монооксида марганца.

Использовать полученные результаты для отработки технологии плавки на доменных печах большого объема (например, на доменных печах ЧМЗ) было практически невозможно, так как состав и свойства шлаков доменных печей, используемых сидеритовую руду в смеси с соколовско-сарбайскими рудами, имеющими повышенное содержание глинозема и пониженное — монооксида железа, различные. Опыта работы доменных печей большого объема на таких шлаках не было, как и не было изучено поведение обожженной сидеритовой руды в таких печах.

С целью изучения отмеченных выше вопросов были проведены опытные доменные плавки на печи объемом 1710 м³ ЧМЗ с использованием в шихте агломерата из сидеритовой руды и обожженной сидеритовой руды [37, 45–46]. В результате этих плавов был отработан шлаковый режим доменной печи при использовании сидеритовой руды и проведено сравнение показателей работы печи на сидеритовой руде, подготовленной путем агломерации и обжига.

Плавки проведены в четыре периода: 1) — работа печи на опытном агломерате, полученном из мелкой фракции сидеритовой руды и концентрата ССГОКа, при расчетном содержании MgO в шлаке 10–12%; 2) — на обожженной кусковой сидеритовой руде при содержании оксида магния в шлаке 12%; 3) — на смеси того и другого из расчета содержания в шлаке 15% магнезии; 4) — контрольный период, т.е. работе печи на смеси агломератов (А — из магнетитовых концентратов ССГОКа и Б — из бакальских бурых железняков при обычном содержании (5–7%) оксида магния в шлаке). Основные производственные показатели и условия плавки за опытные (1–3) и контрольный (4) периоды представлены в табл. 2.2.

Учитывая, что в отдельные периоды условия работы печи были не одинаковыми, то основные показатели работы печи (удельный расход кокса и производительность) приведены к условиям контрольного периода.

Опыт работы печи на высокомагнезиальных шлаках подтвердил правильность теоретических выводов о возможных затруднениях в ходе плавки при работе на шлаках, содержащих более 15% оксида магния. Такие шлаки относятся к «коротким», кристаллизующимся при высоких температурах (около 1400 °С) в узком температурном интервале.

Наибольшие интенсивность плавки по суммарному расходу углерода и производительности печи были в первом и втором периодах. При приведении к одинаковым условиям наилучший коэффициент использования полезного объема и наименьший расход кокса были достигнуты в первом периоде.

Наихудшие показатели в третьем периоде, когда содержание оксида магния в шлаках было повышено в среднем до 15,56%. В связи с усилением горения воздушных и шлаковых фурм простой печи в этот период оказались самыми большими (1,47% к календарному времени), что наряду с тугим ходом печи неблагоприятно отразилось на производительности. При сравнении с контрольным периодом она понизилась на 5–6%, а расход кокса увеличился на 3,4%.

Таблица 2.2

**Основные показатели работы
доменной печи по периодам**

Показатели	Периоды			
	1	2	3	4 (контроль- ный)
Продолжительность периода, сут	18	10	13	42
Приведенный КИПО, м ³ /(т·сут)	0,690	0,700	0,737	0,715
Расход материалов, кг/т чугуна:				
кокс сухой	627	611	607	615
то же (после приведения)	602	601	622	615
агломерат (обычный А)	1376	1407	850	1455
агломерат опытный	511	308	875	—
агломерат (обычный Б)	164	81,3	28	612
обоженная сидеритовая руда	13	451	228	—
бурый железняк	—	—	—	28,6
известняк	—	25,0	—	6,0
Содержание сидеритовой руды в шихте (в пересчете на сырую руду), %	24,4	29,9	41,1	—
Расход природного газа, м ³ /т чугуна	50,1	51,2	46,6	48,0
Содержание железа в шихте, %	47,20	48,04	48,84	48,20
Содержание серы в шихте, %	0,294	0,311	0,232	0,227
Интенсивность горения кокса, кг/(м ³ /сут)	871	857	837	860
Рудная нагрузка, кг/т кокса	3285	3311	3323	3334
Параметры дутья:				
расход (расчетный), м ³ /мин	2845	2830	2730	2883
температура, °С	998	1024	1032	1025
давление, мПа	0,27	0,27	0,27	0,235
влажность, г/м ³	8,2	6,7	5,7	5,2
Содержание в чугуне, %:				
Si	0,74	0,86	0,78	0,76
Mn	0,70	0,71	0,91	0,86
S	0,036	0,034	0,035	0,037
Содержание в шлаке, %:				
SiO ₂	37,55	37,49	37,08	38,95
Al ₂ O ₃	12,88	12,44	12,72	13,85

Показатели	Периоды			
	1	2	3	4 (контроль- ный)
CaO	37,23	36,58	32,25	38,75
MgO	10,67	11,47	15,56	6,57
Основность шлака CaO/SiO ₂	0,99	0,98	0,87	0,99
Простои, % к календарному времени	0,645	0,173	1,472	0,455

Во время плавов в первом и втором периодах содержание оксида магния колебалось в пределах 8–14%, причем ухудшения работы печи при повышении содержания MgO до 14% не наблюдалось.

Поэтому оптимальное содержание магнезии в шлаках находится в пределах 10,5–15,0% при CaO/SiO₂ = 0,9 – 1,0 (меньшее при содержании 15% MgO, большее при содержании 10,5% MgO). Учитывая неизбежные колебания состава шлаков, было рекомендовано на основе результатов опытных плавов среднее содержание оксида магния 13,5%, чем и определяется предельный расход бакальской сидеритовой руды в шихте доменных печей, работающих на смеси их с соколовско-сарбайской рудой. Получены практически одинаковые показатели работы печи при использовании агломерата так и обожженной сидеритовой руды. Техничко-экономические расчеты, проведенные в работе [47], показали, что стоимость одной тонны обожженной сидеритовой руды ниже, чем стоимость одной тонны агломерата, полученного из бакальской сидеритовой руды.

На основе рассмотренных выше способов подготовки бакальской сидеритовой руды с переработкой продуктов в доменных печах и технико-экономического сравнения этих методов была реализована схема их подготовки, включающая обжиг кусковой руды в шахтных печах с последующей магнитной сепарацией. Эта схема осуществляется и в настоящее время. Кусковой концентрат из обожженной сидеритовой руды используется в доменных печах Челябинского, Саткинского и Ашинского металлургических заводов и других предприятий России и стран ближнего зарубежья [48].

Представляет интерес работа [49], которая посвящена вопросам использования в доменной плавке бакальской сидеритовой руды. В ней также проведено изучение процессов разложения и восстановления сидеритовой руды на доменной печи Садкинского металлургического завода объемом 224 м³. Во время проведения исследований печь работала ровно с хорошими технико-экономическими показателями: КИПО = 0,55, расход кокса 580 кг/т чугуна, расход природного газа 73 м³/т чугуна, температура дутья 993 °С. Рудная часть шихты состояла из 50% сырой сидеритовой руды, 40% окатышей ССГОКа, 10% бакальского бурого железняка.

В специальную капсулу помещали 2 кг сырой сидеритовой руды и термопару, концы которой выводились к потенциометру. Наряду с замерами температуры отбирались пробы газа для анализа. Капсула опускалась вниз вместе со слоем шихты от поверхности засыпи на разную глубину вплоть до 8 м. После достижения заданного уровня, трубу с капсулой поднимали и помещали в металлическую коробку, в которой извлеченная проба охлаждалась под давлением колошниково-го газа до температуры 40–50 °С. Затем проба подвергалась анализу, и ее химический состав сопоставлялся с химическим составом исходной пробы.

Начало разложения каждого из карбонатов, содержащихся в куске сидеритовой руды, FeCO₃, MgCO₃ и CaCO₃ должно происходить с момента превышения упругости диссоциации карбоната среднего парциального давления CO₂ в атмосфере печи. Разложение карбонатов FeCO₃ и MgCO₃ соответствует указанному соотношению. Начало разложения CaCO₃ в доменной печи не совпадает с данными зависимости упругости диссоциации и среднего парциального давления и происходит не с 700 °С, как следовало ожидать, а с 860 °С. Более позднее начало разложения CaCO₃ обусловлено запаздыванием выделения CO₂ из карбоната MgCO₃, которое заканчивается при температуре 860 °С. Парциальное давление CO₂ в куске руды, в связи с запаздыванием разложения MgCO₃, превышает среднее парциальное его давление в печи и приводит к запаздыванию начала разложения

CaCO_3 . Кроме того, теплопроводность доломита и известняка низкая, передача теплоты внутрь кусков затрудняется выделением диоксида углерода от ранее начавшегося разложения карбоната железа, а затем карбоната магния. Поэтому температура внутри кусков руды ниже температуры газов в печи.

Окончание процесса разложения карбонатов в сидеритовой руде происходит при температуре выше 960°C , на горизонте 7 м от уровня засыпи. На горизонте 8 м от уровня засыпи, при температуре 1060°C , остается лишь 0,43% CO_2 . Следовательно, результаты разложения карбонатов в сидеритовой руде в доменной печи неплохо согласуются с результатами лабораторных исследований, в которых температура окончания процессов разложения приходится на интервал $940\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Установлено, что до горизонта с температурой 830°C (5 м ниже уровня засыпи) восстановления не происходит, а, наоборот, имеет место окисление монооксида железа. В результате количество кислорода, связанного с железом в виде оксидов увеличивается с 30,9 до 39,6%. Окисление FeO происходит в результате взаимодействия с CO_2 по реакции:



В кусках руды создаются условия, благоприятные для протекания этой реакции. Высокая концентрация CO_2 и хороший контакт диоксида углерода с FeO при движении из внутренних частей куска, приводит к окислению железа. Восстановление начинает развиваться только с температуры 830°C , причем до температуры 960°C (7 м ниже уровня засыпи) отнимается кислород, полученный при реакции окисления. Полученные данные показывают, что в условиях доменной печи восстановление сидеритовой руды начинается практически после разложения карбонатов и утверждение об одновременном протекании процессов разложения и восстановления, приведенное в работе [36], не имеет оснований.

Представляет интерес также сравнить условия восстановления

оксидов железа при использовании сырой и обожженной сидеритовой руды в доменной печи. Установлено, что степень окисленности обожженной руды и пробы, извлеченной с горизонта 5 м от уровня засыпи (температура 830 °С) примерно одинакова. Это можно объяснить тем, что после загрузки в печь предварительно обожженной руды она проходит зоны с умеренными температурами, где успешно протекают процессы косвенного восстановления оксидов железа. До горизонта с температурой 800 °С обожженная руда успеет восстановиться до значительной величины. При загрузке сырой руды, равноценной предварительно обожженной, в ней протекают процессы разложения карбонатов и окисления оксидов железа. В зоне высоких температур выше 830 °С скорость процессов косвенного восстановления замедляется, и восстановление оксидов железа осуществляется преимущественно за счет реакции прямого восстановления. Следовательно, использование в доменной печи обожженной сидеритовой руды по сравнению с сырой имеет преимущества, вызванные снижением затрат теплоты на разложение карбонатов и меньшей степенью развития прямого восстановления оксидов железа.

Для проведения сравнительного анализа доменных плавов с применением в шихте сырой (1 период) и обожженной (2 период) сидеритовой руды на той же печи объемом 224 м³ были проведены плавки. Рудная часть шихты в 1 периоде состояла из 43,50% сырой руды и 56,50% бурого железняка, во 2 периоде — из 46,80% обожженной руды и 53,20% бурого железняка. Продолжительность каждого периода составляла 31 сутки. Показатели доменной плавки по каждому периоду приведены в табл. 2.3.

Экономия кокса во втором периоде получена за счет повышения температуры дутья на 28 °С и уменьшении выхода шлака на 52 кг/т чугуна по сравнению с первым периодом. Эти два показателя снизили расход кокса на 1,8%. В то же время, более низкий расход металлодобавок во втором периоде на 46 кг/т чугуна увеличивает расход кокса на 1,7%, т.е. практически компенсирует снижение расхода кокса.

Таким образом, экономия кокса в размере 73 кг/т чугуна (9,25%)

была получена только в связи с заменой в шихте сырой сидеритовой руды обожженной. Интенсивность плавки, определяемая по количеству сожженного кокса в сутки в оба периода практически одинакова (236 и 234 т/сутки). Повышение производительности печи обусловлено снижением удельного расхода кокса при сохранении интенсивности плавки по коксу и существенным повышением содержания железа в шихте (с 43,90 до 47,50%) за счет обогащения руды после ее обжига.

Таблица 2.3

Показатели доменной плавки с применением в шихте сырой и обожженной сидеритовой руды

Основные показатели	Периоды	
	1	2
Продолжительность периода, сутки	31	31
Производство чугуна, т/сутки	297	338
Расход кокса, т/сутки	236	234
КИПО	0,755	0,664
Расход сухих материалов, кг/т чугуна:		
кокс	794	721
сырая руда	773	—
обоженная руда	—	759
бурый железняк	1003	826
металлодобавки	169	122
известняк	166	157
Выход шлака, кг/т чугуна	453	401
Параметры дутья:		
температура, °С	976	994
давление, МПа	0,983	0,914
расход, м ³ /т чугуна	1990	1886
влажность, г/м ³	24,4	24,5
Параметры колошникового газа:		
температура, °С	131	153
давление, МПа	0,224	0,200
расход, м ³ /т чугуна	3255	2803
Степень использования СО, %	28,9	31,6
Приход теплоты общий, млн. кДж/т чугуна	25,35	23,80
Потери теплоты с колошниковыми газами, млн. кДж/т чугуна	14,44	12,47
Тепловой коэффициент полезного действия, %	43,0	47,7

Составленные тепловые балансы плавов показали, что основной причиной снижения расхода кокса при замене в шихте сырой руды обожженной, явилось исключение затрат теплоты на разложение карбонатов, улучшение восстановимости шихты и уменьшение количества теплоты, уносимой с колошниковыми газами.

Исследование свойств высокомагнезиальных шлаков показало, что повышение содержания магнезии в шлаках при использовании в шихте сидеритовой руды, приводит к увеличению вязкости и температуры кристаллизации шлаков, что затрудняет работу доменной печи и удаление шлаков из печи при выпуске. Добавка фтора существенно улучшает физические свойства высокомагнезиальных шлаков, снижает температуру кристаллизации и вязкость при относительно низких температурах, переводит шлак из категории «коротких» в «длинные». Добавка 1% фтора снижает температуру кристаллизации шлака, содержащего 25% MgO , на 50–75 °С. Одновременное увеличение содержания в шлаке монооксида марганца на 0,7–1,0% усиливает разжижающее действие на 33%. В условиях Саткинского завода максимально допустимый предел содержания оксида магния в шлаках при сохранении нормального хода доменной плавки соответствует 25%. В этом случае содержание сидеритовой руды в шихте составляет 50–55%.

2.3. Получение и использование восстановленной сидеритовой руды

Известный способ подготовки сидеритовой руды к доменной плавке (окислительный обжиг в шахтной печи или на конвейерной машине с последующей магнитной сепарацией обожженного продукта) дает определенный экономический эффект по сравнению с использованием неподготовленной руды [50]. Однако качество получаемого концентрата не отвечает требованиям современной металлургии. Низкое содержание железа в концентрате ведет к снижению

показателей доменной плавки по сравнению с использованием концентратов, содержащих 62–65% Fe, полученных из магнетитовых руд современными способами обогащения [32]. Кроме того, входящие в состав бурые железняки, а также низкомагнезиальные и полуокисленные разновидности сидеритовых руд в результате высокотемпературного окислительного обжига при магнитной сепарации попадают в хвосты, увеличивая потери железа.

Практика работы доменных печей показывает, что наибольший экономический эффект может быть получен при использовании металлизированного сырья, полученного в результате восстановительного обжига сидеритовых руд. При этом повышается содержание железа в концентрате и степень его извлечения в магнитный продукт.

В настоящее время известны способы получения концентратов с восстановленным до металлического состояния железом в твердом состоянии без расплавления исходной руды. Применительно к бакальским сидеритовым рудам такой способ обогащения был впервые предложен и испытан в работах [51, 52]. Исследования восстановительного обжига кусковой сидеритовой руды и ее металлизации выполнены сотрудниками ВНИИМТ, Уралмеханобра и УПИ им. С.М. Кирова [53] с целью разработки способа подготовки сидеритовой руды с получением металлизированного концентрата. При этом установлена возможность получения металлизированного кускового концентрата с содержанием 65–68% Fe и 2–3% углерода. Степень десульфурации при восстановительном обжиге (с использованием газообразного восстановителя) составляет 85–90% вместо 30–35% в процессе окислительного обжига.

В 1988 г. была построена опытно-промышленная установка для восстановительного обжига сидеритовой руды в шахтной печи на обжиг-обоганительной фабрике Бакальского рудоуправления [54]. Она состоит из шахтной печи и аппаратов газового цикла, в состав которых входят компрессорная оборотного газа, аппараты газоочистки отработанного и охлаждающего природного газа, турбогазодувка охлаждающего природного газа. Принципиальная технологическая

схема опытно-промышленной установки представлена на рис. 2.1, а конструктивная схема шахтной печи — на рис. 2.2. [32].

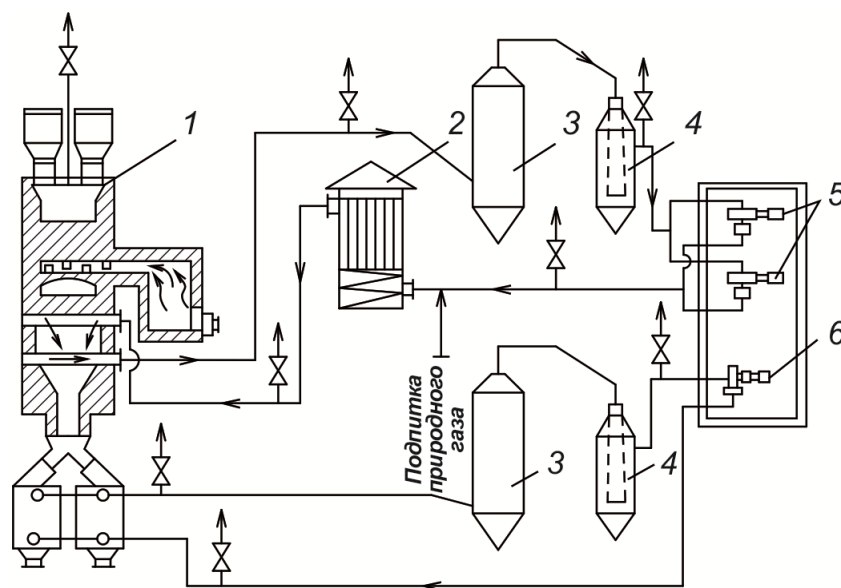


Рис. 2.1. Схема опытно-промышленной установки для восстановительного обжига сидеритовой руды:

1 – шахтная печь; 2 – газоподогреватель; 3 – скруббер; 4 – каплеуловитель; 5 – компрессоры ВК–50; 6 – турбогазовоздуходувка ТГ–150–1,14

Шахтная печь может работать в режимах окислительного, восстановительного и магнетизирующего обжигов. Материал загружается через четыре загрузочных бункера, оборудованных газоплотными клапанами. Шахтная печь состоит из четырех шахт (сечением в зоне обжига 0,58 x 2,20 м, в зоне восстановления 0,70 x 2,20 м), разделенных кернами, и оборудована выносной топкой с горелками конструкции ВНИИМТ. Продукты горения с температурой 1150–1200 °С поступают в зону обжига шахтной печи. Процессы нагрева и декарбонизации сидеритовой руды осуществляются в слабовосстановительной атмосфере зоны обжига в режиме противотока газа и материала. Давление в топке поддерживается на уровне 3–4 кПа.

Обожженный продукт, восстановленный в зоне обжига до 25% (по кислороду) и нагретый до 950–1050 °С, через разделительную зону поступает в зону восстановления шахтной печи, где в режиме прямотока происходит окончательное восстановление обожженного

продукта до 75–85% (по кислороду) газом, содержащим 50–60% восстановителей ($\text{CO} + \text{H}_2$) и 25–35% природного газа, нагретым в газоподогревателях до 750–800 °С.

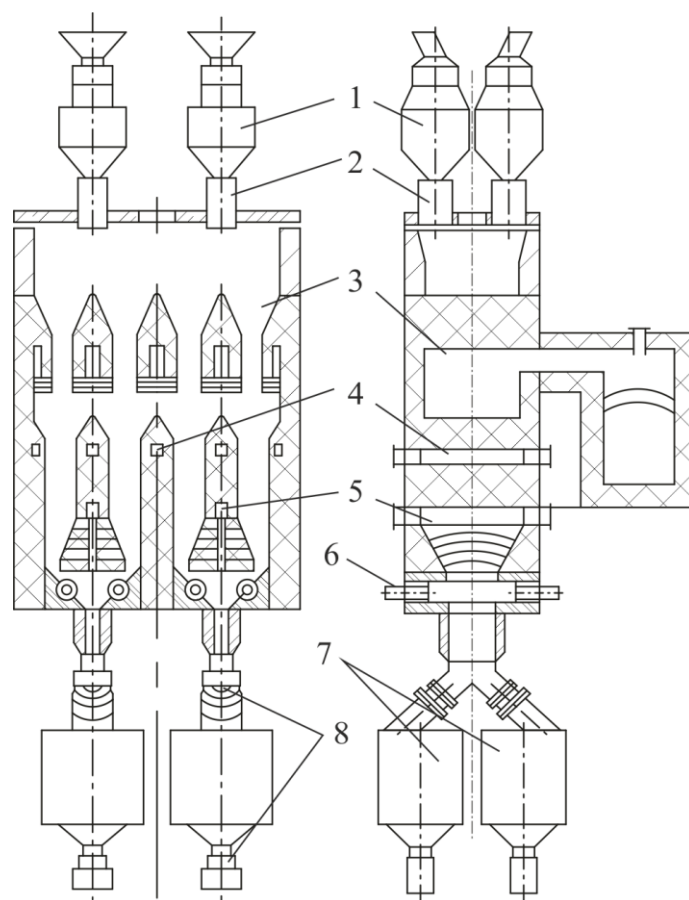


Рис. 2.2. Схема шахтной печи для восстановительного обжига сидеритовой руды: 1 – загрузочные бункера; 2–5 – отверстия для: 2 – для выхода колошникового газа; 3, 4 – поступления дымового и восстановительного газов соответственно; 5 – выхода отработанного газа; 6 – барабанные питатели; 7 – разгрузочные бункера; 8 – газоплотные клапаны

Расход водорода на процесс металлизации в зоне восстановления шахтной печи компенсируется за счет термokatалитического разложения природного газа на водород и углерод на поверхности нагретой и частично восстановленной сидеритовой руды. Природный газ постоянно добавляется в цикл рециркуляции в количестве 450–500 м³/ч. Отработанный восстановительный газ, нагретый до 600–650 °С, с парами влаги выводят из нижней части зоны восстановления шахтной печи, очищают от пыли и осушают в аппаратах газо-

очистки цикла восстановления, компримируют, смешивают с природным газом, подогревают до температуры 750–800 °С в газоподогревателях и возвращают в зону восстановления. Metallized продукт с температурой 600–650 °С барабанными питателями выгружают в бункера — охладители шахтной печи, где он охлаждается до 50–70 °С циркулирующим природным газом. Полученный metallized продукт после выгрузки из печи подвергается грохочению (с отсевом мелочи 5–0 мм) магнитной сепарации с получением metallized концентрата, который используется в доменном производстве.

Основные показатели работы установки и параметры процесса металлизации сидеритовой руды представлены ниже:

Состав исходного сырья, %:

Fe _{общ}	31,9
Fe ₂ O ₃2,3
ПМПП.....	38,0

Степень восстановления (по кислороду), % 84,0

Состав metallized продукта, %:

Fe _{общ}	55,5
Fe _{мет}	42,2
FeO	17,2
C.....	..2–4

Содержание железа в концентрате Fe_{общ}, % 66–68

Степень, %:

извлечения железа в магнитный продукт	90–92
десульфурации.....	85–90

Производительность печи, т/ч:

по сырой руде	7,8
по metallized продукту.....	4,5

Расход природного газа, м³/ч:

на отопление зоны обжига500
на подпитку в цикл рециркуляции500
на отопление газоподогревателей100

Температура, °С:

продуктов горения на входе в зону обжига.....	1100–1200
колошникового газа на выходе из печи	300–350
восстановительного газа.....	750–800
отработанного газа на выходе из зоны восстановления шахтной печи	600–650

Расход газа, м³/ч:

колошникового	10000
восстановительного, подаваемого в печь	5500

Температура материала на выходе, °С:

из зоны восстановления	600–650
из бункеров-охладителей.....	50–70

Состав восстановительного газа, % :

(H ₂ +CO)	50–60
CH ₄	25–35
CO ₂	4–6
H ₂ O	3–4
N ₂	2–5
H ₂ S.....	1–3

Количество природного газа,

циркулирующего в цикле охлаждения, м³/ч

Расход теплоты на 1 т концентрата, ГДж.....

Использование металлизированной шихты в доменной плавке позволяет экономить 5,0–5,5% кокса на каждых 10% металлизации шихты [55]. Целью дальнейших исследований является отработка процесса восстановления сидеритовой руды и получение партии металлизированного концентрата для проведения доменных плавов.

Производство металлизированного концентрата из сидеритовой руды как новый технологический процесс нуждается в промышленной проверке. Преимуществом его, кроме экономии топлива, является уменьшение токсичности выбросов по сравнению с традиционной технологией. В целях защиты атмосферного воздуха от выделения

пыли в местах перегрузок предусмотрена аспирация, а в циклах рециркуляции водорода и природного газа опытно-промышленной печи — очистка газовых потоков, при этом исключается сброс газа в атмосферу. В результате сооружения герметичной шахтной печи для восстановительного обжига сидеритовой руды сократится число источников пылегазовыделений и уменьшится загрязнение воздушного бассейна.

Из приведенных выше результатов промышленных испытаний видно, что восстановительный обжиг сидеритовой руды, позволяет увеличить содержание железа в кусковом концентрате до 66–68% при высокой степени его извлечения и десульфурации руды. Однако рост содержания железа в концентрате при этом происходит за счет отнятия кислорода от оксидов железа. Количество же пустой породы в нем остается таким же, как и в концентрате, полученном при окислительном обжиге руды. Следовательно, при переработке такого металлизированного концентрата в доменной печи на том же уровне останется выход шлака и содержание в нем оксида магния. Для существенного повышения качества металлизированного концентрата необходимо восстановленное в процессе обжига железо отделить от пустой породы, например, путем последующей магнитной сепарации. Пирометаллургическое обогащение сидеритовой руды с получением концентрата, содержащего металлическое железо при низком содержании оксидов пустой породы, может значительно повысить металлургическую ценность, расширить объем и область его использования в производстве металла, так как позволяет удалить избыток содержащегося в исходной руде оксида магния.

Основной операцией в технологии пирометаллургического обогащения с получением высокометаллизированного концентрата, пригодного для сталеплавильного производства, является восстановительный обжиг. В отличие от обычной металлизации железорудных материалов восстановительный обжиг бедных железных руд имеет существенные особенности. Основной целью процесса металлизации в этом случае является не только практически полное восстановление

железа, но и укрупнение (коагуляция) его частиц, обеспечивающая эффективное извлечение их при последующей магнитной сепарации.

В связи с практическим отсутствием информации о получении металлизированного продукта из бакальской сидеритовой руды путем металлизации рудоугольных окатышей в условиях, осуществляемых на конвейерной обжиговой машине, были проведены опыты по восстановлению рудоугольных окатышей из руд трех месторождений, химический состав которых как для сырой, так и обожженной руды приведен в табл. 2.4 и 2.5 [56].

При проведении опытов [56] учитывали, что при низком содержании серы в исходной руде и удалении нерудных включений гравитационными методами обогащения [57] для восстановительного обжига можно использовать сырую руду. Однако прочность ее ($8 \cdot 10^7$ Па) на порядок выше, чем обожженной. Содержание серы в сырой руде колеблется в значительной степени и может достигать большой величины, а при обжиге ее концентрация снижается в несколько раз [58].

Таблица 2.4

***Химический состав сырой сидеритовой руды,
подвергнутой обогащению путем отделения пустой породы
методом разборки***

Компоненты	Содержание, %, отдельных компонентов в руде разных месторождений		
	Ново-Бакальское	Иркускан	Шахта
Fe _{общ}	34,54	34,64	33,07
FeO	40,47	39,30	38,97
SiO ₂	7,20	7,00	8,50
CaO	1,95	1,10	1,34
MgO	8,01	9,36	8,29
Al ₂ O ₃	0,99	0,92	1,49
MnO	1,83	1,80	1,77
K ₂ O	0,11	0,14	0,26
Na ₂ O	0,13	0,14	0,16
S	0,08	0,18	0,05
ПМПП	33,87	33,34	33,29

Таблица 2.5

Химический состав обожженной сидеритовой руды

Компоненты	Содержание, %, отдельных компонентов в руде разных месторождений		
	Ново-Бакальское	Иркускан	Шахта
Fe _{общ}	58,14	54,66	54,86
FeO	10,76	14,36	5,18
SiO ₂	8,03	4,03	7,29
CaO	0,30	0,24	0,40
MgO	9,92	9,92	11,55
Al ₂ O ₃	1,09	1,22	1,32
MnO	2,95	2,93	2,96
K ₂ O	0,29	0,28	0,42
S	0,03	0,12	0,01

Если нерудные включения имеют мелкий размер (тонковкрапленные руды), то обогащение их гравитационными методами может быть неэффективным. В обожженном концентрате оксиды магния и железа химически связаны друг с другом и образуют фазу, имеющую хорошие магнитные свойства, позволяющие отделять их от нерудных минералов методами магнитной сепарации. Отсюда следует, что желательной операцией пирометаллургического обогащения сырой сидеритовой руды является магнетизирующий обжиг с последующей магнитной сепарацией. В этом случае для изготовления окатышей должна использоваться обожженная руда.

В опытах [56] измельченную до крупности руду (менее 0,1 мм) смешивали с коксом (89% С, 11% золы) крупностью менее 0,16 мм. Из смеси готовили окатыши диаметром 10–15 мм. Восстановительный обжиг проводили на термовесовой установке, позволяющей нагревать пробу окатышей до температуры изотермической выдержки 1300 °С со скоростями 30, 50 и 80 °С/мин в атмосфере аргона. В ходе опытов установлено, что при одинаковых условиях восстановительного обжига металлизация окатышей из руд различных месторождений заканчивается одновременно. В результате нет необходи-

мости в селективной переработке данных руд. Из-за низкой реакционной способности кокса процессы восстановления получают заметное развитие при температурах выше 900 °С, поэтому в рудоугольных окатышах, изготовленных из сырых руд, процессы декарбонизации и восстановления разделены во времени. Диссоциация карбонатов начинается при тех же температурах, что и в кусковой руде (табл. 2.6), но заканчивается раньше из-за более высокой удельной поверхности частиц руды в окатышах по сравнению с поверхностью крупных кусков.

Таблица 2.6

Зависимость температур начала и конца декарбонизации от размера кусков и скорости нагрева

Размер куска, мм	Скорость нагрева, °С/мин					
	10		50		80	
	Температуры декарбонизации, °С					
	начала	конца	начала	конца	начала	конца
0,1	250–300	630–660	Не опре- деляли	Не опре- деляли	Не опре- деляли	Не опре- деляли
10	340–380	760–820	470–510	1170–1200	490–530	1300
50	380–430	860–910	490–510	1300	520–600	1300

Характер протекания восстановления в неизотермическом режиме нагрева соответствует описанному в работе [59]. Проведенные эксперименты показали, что в отличие от восстановления кусковой руды газом (табл. 2.7), при котором металлизация сырой руды выше, чем обожженной, характер восстановления рудоугольных окатышей, изготовленных как из сырой, так и из обожженной руды, практически одинаков. Для получения высокометаллизированных окатышей минимальное время обжига составляет 30–35 мин при скорости нагрева 50–80 °С/мин и температуре изотермической выдержки 1300 °С.

В результате восстановительного обжига получают металлизированные сидеритовые окатыши, которые имеют низкую прочность, что связано с отсутствием в них металлического каркаса.

Таблица 2.7

Показатели испытаний горячей прочности по ГОСТ 19575–74

Место- рождение	Химический состав проб, %				Выход фракции, % (показатели)			Степень восста- новления, %	
	до опыта		после опыта		прочности (+10 мм)	разруша- емости (5–0,5 мм)	истира- емости (0,5–0 мм)		
	Fe _{общ}	FeO	FeO _{общ}	FeO					
									Fe _{мет}
Ново- Бакальское ¹	34,5	40,5	59,6	22,5	41,9	20,8	6,9	30,0	71,4
Иркускан ¹	34,6	39,3	56,3	33,2	29,2	31,5	5,2	35,0	53,5
Шахта ¹	33,1	39,0	54,4	27,5	32,3	15,7	12,0	41,4	60,2
Ново- Бакальское ²	58,3	27,7	60,0	49,9	13,1	63,8	6,5	13,2	41,4
Иркускан ²	54,9	34,9	56,5	55,4	8,0	79,0	3,5	6,4	27,6
Шахта ²	57,0	37,3	57,4	56,2	6,4	69,6	3,5	14,2	23,5
Концентрат БРУ	48,9	2,5	57,4	42,4	22,0	39,4	6,3	14,5	49,8

1 – сырая руда; 2 – обожженная руда

Для образования каркаса в окатыше необходимо, чтобы объемное содержание железа в нем было не менее 16%. Если это условие не выполняется, то в отсутствии жидкой оксидной фазы окатыши будут обладать низкой прочностью независимо от степени восстановления

Процесс упрочнения частиц железа в сидеритовой руде связан с движением жидкой металлической фазы в порах и пустотах шлаковой фазы, находящейся в твердом состоянии. Исследованиями [53, 56] установлено, что в металлизированных окатышах из сидеритовой руды корольки металла, укрупняющиеся при термообработке, имеют размеры, не превышающие 100–150 мкм. Корольки более крупных размеров могут быть получены за счет слияния жидких капель. Необходимое условие реализации этого процесса — движение жидкости к месту формирования капли. В работах [60, 61] показано, что основная причина движения жидкости по капиллярам и капиллярнопористым телам, к которым относятся окатыши и кусочки руды после разложения карбонатов и восстановления железа, это разность капиллярных давлений между менисками, возникающие в силу ряда причин.

Капиллярная природа движения и коагуляции металлического расплава, имеющих место при термообработке металлизированных окатышей, была подтверждена исследованиями [56, 62] в результате которых разработана физическая модель металлической и шлаковой фаз.

Результаты исследований позволили сформулировать необходимые условия для формирования различных структур окатышей с разделением металлической и шлаковой фаз [56]. Эти условия формирования различных структур окатышей с разделением металла и шлака были подтверждены при термообработке металлизированных окатышей из сидеритовой руды. В таких окатышах температура плавления шлака выше 1600 °С, а металла ниже 1535 °С. Металл не смачивает шлак. В результате термообработки таких окатышей, при которой по сечению окатышей возникает градиент температуры, а температура нагрева такова, что металл находится в жидком состоянии, приводит к тому, что часть металла в виде капель выделится

на поверхность, а часть останется в объеме, но крупность корольков будет существенно выше, чем в исходных. Установлено, что для получения более крупных корольков металла, которые легко отделяются от шлака при магнитном обогащении, необходимо наличие расплава, хотя бы в микрообъемах. Значительное укрупнение частиц восстановленного железа происходит при повышении температуры металлизации окатышей из сидеритовой руды до 1500 °С. При этом появляется заметное количество жидкой фазы как в металлической, так и в шлаковых частях окатышей, что приводит к формированию крупных корольков или единого металлического ядра внутри шлаковой оболочки [63, 64].

В работе [56] представлена схема пирометаллургического обогащения с целью получения высокометаллизированного концентрата из рудоугольных окатышей. Обогащенную в тяжелых средах сырую сидеритовую руду (проводят с целью удаления из руды пустой породы, имеющей низкую температуру плавления и повышенное содержание железа в промежуточном продукте) крупностью 60–10 мм подвергают декарбонизирующему обжигу. Так как легкоплавкая пустая порода удалена, то температуру обжига можно повышать до 1200–1250 °С, что повысит производительность и снизит содержание серы в концентрате по сравнению со схемой, реализуемой на Бакальском рудоуправлении. После обжига концентрат измельчают до крупности менее 0,1 мм для получения окатышей, затем смешивают с восстановителем (малосернистым низкокачественным углем), окомковывают и получают рудоугольные окатыши. Окатыши обжигают на установке колосникового типа. Охлаждаемые в безкислородной атмосфере окатыши подвергают сепарации.

Проведенный анализ работ по использованию сидеритовой руды в доменных печах в различном виде показал следующее. Самыми перспективными работами из них следует считать те, которые направлены на увеличение содержания железа в обожженном продукте и при реализации которых может быть получен наибольший экономический эффект. При этом нужно иметь в виду, что опытные

плавки проводились на доменных печах малого объема, в шихте которых отсутствовали железорудные окатыши с высоким содержанием железа. Кроме того, используемые методики часто имели те или иные недостатки, а полученные результаты в ряде случаев носили противоречивый характер. Тем не менее, полученные в работах результаты по применению сидеритовых руд представляют определенный интерес, так как позволили наметить основные направления последующих работ, без реализации которых невозможно оптимизировать технологические процессы термообработки в тепловых агрегатах. Это относится, в первую очередь, к изучению физико-химических процессов при обжиге сидеритовой руды и определению теплофизических характеристик сидеритовых руд и продуктов их обжига.

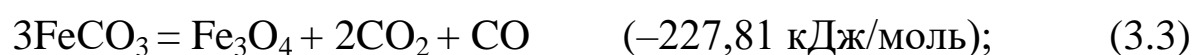
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОБЖИГЕ СИДЕРИТОВОЙ РУДЫ

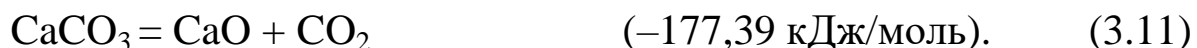
Для усовершенствования конструкций шахтных печей, применяемых для обжига сидеритовых руд, а также для оптимизации режимных параметров процессов обжига и восстановления, необходимо иметь данные о их тепловой работе и кинетике процессов, сопровождающих термообработку руд. Знание механизма реакций позволяет интенсифицировать физико-химические процессы и вести их в нужном направлении. Данные о кинетике необходимы для изучения степеней завершенности процессов декарбонизации, окисления и восстановления по высоте печи, а следовательно, и для рационального распределения теплоты по различным зонам, что связано с понижением удельного расхода топлива на процесс. Они позволяют также учитывать влияние различных факторов (температуры процесса, состава газовой фазы и т.д.) на производительность агрегатов и качество готовой продукции. На первой стадии решения задачи о выборе оптимальных конструктивных и режимных параметров печи при наличии достаточно надежных и подробных экспериментальных данных об изменении теплофизических свойств сидеритовой руды представляется возможным обойтись без тщательного анализа кинетики физико-химических превращений, учитывая их косвенно через кажущиеся теплоемкости, а также источники (стоки) теплоты и массы. В свою очередь источники (стоки) теплоты, действующие в материале, целиком определяются кинетикой процесса разложения сидеритовой руды. С целью повышения точности теплотехнических расчетов и расширения возможностей разработанной математической модели процесса обжига, необходимо дополнить ее уравнениями кинетики процессов, сопровождающих обжиг руды, и связать источники теплоты в материале и источники массы со степенью разложения, окисления и восстановления руды.

3.1. Общая характеристика процессов

Как уже отмечалось, железосодержащий минерал в бакальских карбонатных рудах представлен изоморфной смесью с различным количественным соотношением карбонатов железа, марганца и магния. В зависимости от содержания углекислого железа рудные минералы, образованные изоморфными соединениями, подразделяют на сидероплезит и пистомезит.

При нагреве сидеритовой руды в различных газовых средах процесс диссоциации сидероплезита (пистомезита) при условии, что он состоит как бы из отдельных карбонатов железа, магния и марганца, на выделение которых из состава последнего затрачивается ничтожно малое количество энергии, и взаимодействие образовавшихся продуктов реакций можно представить следующими основными стехиометрическими уравнениями [65]:





При исследовании процесса разложения сидеритовых руд ряд авторов [33, 66] исходили из предположения, что железосодержащий минерал представлен сидеритом FeCO_3 , диссоциацию которого описывали уравнениями (3.1) и (3.2). Отмечалось, что при разложении сидерита (430°C) происходит взаимодействие выделяющегося диоксида углерода CO_2 с FeO и окисление последнего до Fe_3O_4 по уравнению (3.2). К аналогичным выводам пришли авторы работы [67], проводя исследования на синтетическом карбонате железа. Причем процессы образования монооксида железа и его окисления происходят быстро и одновременно и описываются результирующей реакцией (3.3). Состав продуктов разложения сидерита зависит от состава газовой фазы и температуры [33]. Реакция (3.3) является обратимой и при температурах выше 700°C не может дойти до конца в направлении образования магнитной окиси при соотношениях, даваемых разложением. Продуктами разложения сидерита, подвергнутому нагреву в инертной атмосфере, будут Fe_3O_4 , FeO , CO_2 и CO .

В глубоком вакууме молекулы CO_2 , образующиеся по реакции (3.1), весьма быстро теряют контакт с кристаллической фазой. В непосредственном окружении диссоциирующего вещества поддерживается малая концентрация углекислого газа. В этих условиях FeO не успевает окисляться и диссоциация FeCO_3 практически исчерпывается реакцией (3.1) [68]. В зоне, ограниченной реакциями (3.1) и (3.3), продуктом диссоциации являются оба оксида FeO и Fe_3O_4 в тех или иных соотношениях. При нагреве сидерита в потоке воздуха образующийся оксид железа Fe_3O_4 окисляется кислородом до Fe_2O_3 по реакции (3.8). Термическая диссоциация сидерита в атмосфере CO_2 также протекает по уравнению (3.3), что было подтверждено данными газовольюметрического анализа [67]. Вследствие окисления FeO до Fe_3O_4 в атмосфере углекислоты диссоциация FeCO_3 является не-

обратимым процессом. Следовательно, независимо от вида атмосферы, в которой проводилось разложение FeCO_3 , всегда протекают одновременно два процесса: разложение сидерита и окисление монооксида железа. В атмосфере CO_2 или N_2 (He) FeO окисляется за счет выделяющегося CO_2 до Fe_3O_4 , который и является конечным продуктом диссоциации. В атмосфере воздуха FeO вначале окисляется за счет CO_2 реакции (3.1) до Fe_3O_4 . Более глубокому окислению некоторое время препятствует выделяющийся из куска руды поток CO_2 . По мере уменьшения парциального давления CO_2 в куске кислород воздуха получает возможность проникать внутрь куска и окислять Fe_3O_4 до Fe_2O_3 (3.8).

Соотношение между скоростями реакций (3.1) и (3.2) может быть различным в зависимости от условий их протекания. Чем больше давление CO_2 в реакционном пространстве, тем больше скорость реакции (3.2) и меньше скорость реакции (3.1). Если соотношение становится таким, что скорость второй реакции равна первой, то кристаллическим продуктом разложения будет Fe_3O_4 .

Наряду с реакциями (3.1)–(3.3) при нагреве сидеритовой руды будут протекать реакции (3.4)–(3.11). Разложение карбонатов MgCO_3 и MnCO_3 , входящих в виде изоморфных примесей в сидероплезит, происходит по уравнениям (3.4) и (3.5). Установлено, что разложение карбонатов FeCO_3 , MgCO_3 и MnCO_3 будет происходить совместно в определенном температурном интервале, начало и конец которого будет определяться их температурами разложения. Разложение карбоната MnCO_3 (369°C) в случае его быстрого нагревания осуществляется в атмосфере CO_2 [69]. Причем реакции разложения MnCO_3 (3.5) и окисления MnO до Mn_3O_4 (3.6) протекают с поглощением теплоты. Разложение MgCO_3 по реакции (3.4) и температурах $640\text{--}660^\circ\text{C}$ является необратимым и при охлаждении в атмосфере CO_2 MgO не поглощает диоксид углерода, т.е. отсутствует обратная реакция их соединения. На температуру разложения сидероплезита в руде оказывают влияние содержащиеся в ней карбонаты FeCO_3 , MgCO_3 и MnCO_3 , поэтому не случайным является вывод, сделанный в работе

[70], что разложение сидероплезита завершается при температуре 520–550 °С. Причем характер разложения вытекает из природы кристаллической фазы как твердого раствора. Понижение концентрации карбонатов в сидероплезите в ходе его разложения уменьшает упругость их диссоциации и повышает температуру его разложения. При нагреве руды в атмосфере продуктов сгорания происходит также окисление Mn_3O_4 до Mn_2O_3 (3.9), а выделяющийся оксид углерода по реакциям (3.2) и (3.6) будет доокисляться до CO_2 по реакции (3.10) со значительным выделением теплоты. Разложение карбоната кальция, входящего в состав сидеритовой руды, происходит в соответствии с уравнением (3.11) при температуре порядка 910 °С.

На состав продуктов диссоциации карбонатов влияют состав газовой среды, скорость нагрева, содержание примесей в руде [6, 71]. Все это затрудняет определение термодинамических характеристик карбонатов. Совокупность нескольких одновременно протекающих реакций затрудняет кинетическое изучение процесса декарбонизации. Величины кинетических параметров (энергия активации, порядок реакции и константа скорости) существенно зависят от условий эксперимента и различны по данным ряда авторов.

Значительный интерес представляют результаты работы, рассмотренные в [72]. Здесь сделана попытка разделить процессы диссоциации и окисления при разложении польской сидеритовой руды крупностью 0,8–1,0 мм. На установке, позволяющей следить за изменением массы навески и составом выделяющихся газов, с использованием неизотермического метода установлено, что в условиях глубокого вакуума процесс разложения не ограничивается реакцией (3.1). Практическое совпадение величины энергий активаций при обжиге на воздухе суммарной реакции (3.3) (219 кДж/моль) и реакции (3.1) (230 кДж/моль) свидетельствует о том, что самой медленной в ряду последовательных реакций (3.1) и (3.8) является непосредственно диссоциация (3.1), которая и определяет скорость суммарного процесса превращения сидерита в магнетит или гематит. Относительно высокие значения энергии активации и характер кинетических

кривых позволили авторам работы сделать вывод о кинетическом режиме протекания реакции разложения сидерита. К аналогичному выводу пришли и авторы работы [73], исследуя кинетику разложения бакальского сидерита в вакууме. Энергия активации, определенная из изотермических опытов, составила около 200 кДж/моль. При проведении декарбонизации в атмосфере углекислого газа накопление продуктов окисления способствует переводу реакции в диффузионную область. В работах [72] и [73] протекание процессов диссоциации в кинетической области показано для мелкодисперсных материалов. Для кусковых поликристаллических руд физико-химические закономерности при обжиге будут отличаться в силу различия условий массопереноса. Это приведет к тому, что и кинетические закономерности процесса диссоциации кусков руды будут резко отличаться от таковых для порошков.

Представляют интерес результаты работы, выполненной в институте Уралмеханобр по неизотермическому нагреву образцов сидероплезита в различных газовых средах. Рассматривая неизотермическую реакцию как изотермическую [74], были получены следующие кинетические уравнения диссоциации (подробнее о методике проведённых исследований и анализе полученных результатов см. в разделе 3.7):

— для потока гелия

$$g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = \frac{0,5}{w_i} 10^6 P'(T), \quad (3.12)$$

где $P'(T) = -0,5 \cdot 10^{-5} + E_o(x) - [-E_i(-x)]$ для $x = 5035/T$;

— для потока углекислого газа

$$g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = \frac{0,6}{w_i} 10^6 P'(T), \quad (3.13)$$

где $P'(T) = -0,131 \cdot 10^{-4} + E_o(x) - [-E_i(-x)]$ для $x = 5035/T$;

— для потока воздуха

$$g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = \frac{1,6}{w_i} 10^7 P'(T), \quad (3.14)$$

где $P'(T) = -0,01 \cdot 10^{-5} + E_o(x) - [-E_i(-x)]$ для $x = 7553/T$.

Здесь α — степень диссоциации, доли ед.; w_i — скорость нагрева, °C/мин; T — температура, К; $E_o(x)$ и $E_i(-x)$ — интегральные показательные функции, табулированные в [75].

Независимость энергии активации ($E = 125$ кДж/моль) от вида используемой атмосферы позволила прийти к выводу о том, во всех рассматриваемых случаях лимитирующей стадией является кристалло-химическое превращение при перестройке решетки карбоната в вюстит. Последующие реакции окисления FeO до Fe₃O₄ и до Fe₂O₃ протекают быстро и не оказывают каталитического влияния на декарбонизацию. Рекомендованные кинетические уравнения (3.12), (3.13), (3.14) получены, как уже отмечалось, для тонкодисперсных порошков путем выбора из нескольких модельных кинетических уравнений при условии линейной связи между $\lg g(\alpha)$ и $1/T$.

Кинетическая модель магнетизирующего обжига сидероплезитов, связывающая продолжительность полного разложения с крупностью кусков и температурой обжига для изотермических условий, рассмотрена в работе [76]. В результате обработки экспериментальных кинетических кривых по методу наименьших квадратов получено уравнение вида:

$$\tau = \frac{1}{T^2} (0,017d^2 + 1,4) 10^6 - 0,009d^2, \quad (3.15)$$

где τ — продолжительность обжига, мин; d — крупность обжигаемых частиц ($3 \leq d \leq 50$ мм); T — температура процесса обжига ($873 \leq T \leq 1273$ К).

Уравнение (3.15) автор работы рекомендует использовать при расчете продолжительности обжига сидероплезитов следующего состава, мас. %: 36,40 Fe; 47,00 FeO; 4,90 Fe₂O₃; 9,00 MgO; 1,24 MnO; 1,88 SiO₂; 39,69 ПМПП.

Авторы работы [73], изучая кинетику изотермического разложения бакальского сидерита, рекомендуют зависимость скорости реакции термического разложения от температуры в кинетической области описывать уравнением Аррениуса:

– в вакууме

$$k = 10^{13,1} \exp\left(-\frac{49400}{RT}\right) \text{ мин}^{-1}; \quad (3.16)$$

– при давлении $P = 1$ ат

$$k = 10^{13,5} \exp\left(-\frac{52300}{RT}\right) \text{ мин}^{-1}. \quad (3.17)$$

Исследования авторов относятся только к изучению суммарной реакции (3.3). Отдельные стадии процесса в работе не рассматриваются.

Термическая диссоциация карбонатов, несмотря на кажущуюся простоту стехиометрических уравнений, относится к числу сложных гетерогенных реакций, проходящих через ряд стадий: химический акт, связанный с разрывом связей; разрушение исходной кристаллической решетки; образование кристаллической решетки твердых продуктов реакции; адсорбция и десорбция газообразных продуктов реакции; диффузия, теплоперенос и т.д. [77]. Причем эти реакции являются в высшей степени структурно-чувствительными, и поэтому результаты исследований несколькими авторами одних и тех же реакций будут существенно расходиться. Последнее создает значительные трудности в их изучении и интерпретации полученных результатов. В связи с этим в работе [78] сделана попытка подхода к процессу

диссоциации сидеритовой руды как к топохимической реакции, включающей влияние стадий диффузий внешней и внутренней и собственно химической реакции. В результате аналитических исследований всех стадий топохимической реакции выведена формула для определения времени магнетизации. Показано, что в процессе обжига продолжительность химических реакций составляет 99,43% от общего времени процесса.

Другие исследователи [79] при изучении кинетики разложения сидерита в атмосфере нейтрального газа использовали известное обобщенное уравнение химической кинетики, выведенное Б.В. Ерофеевым [80], которое для реакций с учетом твердых веществ имеет вид:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n), \quad (3.18)$$

где α — доля прореагировавшего вещества ко времени τ ; k и n — коэффициенты.

Из проведенного обзора литературы следует, что механизм процесса термического разложения сидерита изучен достаточно подробно, но кинетическая особенность этого процесса (тем более применительно к сидероплезитам) освещена явно недостаточно. Причем большая часть имеющихся данных по кинетике разложения получена применительно к тонкодисперсным материалам и в условиях (скорость нагрева, состав газовой фазы и т.д.), отличающихся от условий обжига сидеритовой руды в шахтных печах.

3.2. Термодинамический анализ твердых растворов карбонатов железа и магния

Термодинамическое исследование диссоциации сидероплезита $Fe_{1-x}Mg_xCO_3$ часто [69] используют для определения температуры, обозначаемой обычно $T_{H.P.}$, при которой упругость диссоциации чистого карбоната или карбоната в растворе достигает $1,013 \cdot 10^5$ Па.

В случае моновариантной системы (индивидуальный карбонат) упругость диссоциации P_{CO_2} численно совпадает с константой K_P равновесия реакции диссоциации. В случае большей вариантности системы (наличие взаимных растворов) упругость диссоциации можно численно найти из выражения для константы равновесия, записанного через активность a_i реагентов. Константа равновесия химической реакции в свою очередь выражается через величину стандартного изменения свободной энергии Гиббса ΔG_T° :

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_P = \Delta H_T^\circ - \Delta S_T^\circ T, \quad (3.19)$$

где R — газовая постоянная, ΔH_T° и ΔS_T° — стандартные изменения энтальпии и энтропии реакции.

Поэтому задача численного определения величины $T_{H.P}$ может быть решена, если верно выявлен химический процесс, определяющий наличие в системе твердых и газообразных продуктов диссоциации, и установлено влияние на этот процесс других реакций.

Своеобразный учет влияния взаимных растворов карбонатов на их термическую диссоциацию проведен в исследовании [78]. Здесь вычисление термодинамических характеристик процесса диссоциации сидероплезитов сделали исходя из предположения о том, что атомы Fe, Mg образуют единую решетку минерала и при разложении разрушается вся решетка минерала с постепенным выделением газообразного продукта. Используя сказанное, автор работы [78] определил затраты теплоты на диссоциацию сидероплезита с учетом долевого содержания каждого карбоната. Заметим, что при таком подходе не учитывается величина, так называемой, энтальпии смешения, ибо раствор априори считается идеальным. Кроме того, в работе [78] ошибочно предлагается в расчетах теплового эффекта разложения твердого раствора карбонатов использовать не энтальпии разложения карбонатов на оксиды, а энтальпии образования карбонатов.

Рассмотрим несколько иной подход, базирующийся на пред-

ставлениях о том, что катионы Fe^{2+} и Mg^{2+} , формирующие твердый карбонатный раствор (индекс «тв. р»), энергетически неравноценны и анион CO_3^{2-} наиболее неустойчив возле того катиона, который создает наиболее сильное поле [81]. Радиусы катионов Fe^{2+} и Mg^{2+} близки (0,083 и 0,082 Нм), но катион Fe^{2+} имеет более сильную и плотную электронную оболочку, чем катион Mg^{2+} . Следовательно, наиболее сильное поле создает катион Fe^{2+} , и он в первую очередь будет деформировать анион CO_3^{2-} , отщепляя от него анион кислорода, образуя при этом продукты диссоциации — монооксид железа и диоксид углерода:



Влияние соседних катионов на осуществление процесса (3.20), а также влияние разбавления на этот процесс в рамках химической термодинамики принято учитывать через активности a_i реагентов i .

Константа равновесия реакции (3.20) в рассматриваемых условиях запишется в виде выражения:

$$K_p = P_{\text{CO}_2} / a_{\text{FeCO}_3}. \quad (3.21)$$

С другой стороны, константа равновесия реакции (3.20) связана с величиной ΔG_T° [см. уравнение (3.19)].

Из уравнений (3.19), (3.21) становится понятной одна из причин роста величины $T_{H,P}$ сидероплезита по сравнению со значением $T_{H,P}$ сидерита FeCO_3 . В сидерите карбонат железа чистый и его активность максимальна и равна единице, поэтому $K_p = P_{\text{CO}_2}$. В сидероплезите карбонат железа разбавлен, его активность меньше единицы, поэтому в случае сидероплезита давлению $P_{\text{CO}_2} = 1,013 \cdot 10^5$ Па соответствует большее значение константы равновесия, более отрицательное значение величины ΔG_T° и, следовательно, большая температура $T_{H,P}$, чем в случае сидерита.

Данных об активности сидерита и коэффициентах активности в системе $Fe_{1-x}Mg_xCO_3$ нет. Недостаточно надежны сведения о стандартных термодинамических данных для реакции (3.20). Так, например, для величины ΔH_{298}^o этой реакции можно найти в литературе значения 103831 и 82764 [69], 87780 [82], 79900 [83] Дж/моль. Неоднозначность приведенных выше количественных данных о ΔH_{298}^o объясняется [69] тем, что экспериментальное изучение равновесия (3.20) осложняется взаимодействием:



Для уточнения термодинамических данных о реакции (3.20) и получения сведений об активности карбоната железа в твердом растворе карбонатов железа и магния можно использовать, например, данные о зависимости величины $T_{H.P}$ от состава твердого раствора карбоната железа и магния, полученные в работе [84] термографическим методом. Именно в термографическом методе представляется возможным разделить во времени реакции (3.20), (3.22) и получить данные о $T_{H.P}$, относящиеся к реакции (3.20).

Карбонаты в известном приближении [69] являются ионными кристаллами. Примем, что таковыми являются и сидероплезиты, представляющие собой твердый ионный раствор $Fe_{1-x}Mg_xCO_3$ катионов Fe^{2+} и Mg^{2+} с общим анионом CO_3^{2-} . Для такого типа растворов разработана модельная теория регулярных ионных растворов [85]. Применяя нулевой вариант этой теории, запишем уравнения для активности карбоната железа a_{FeCO_3} и его коэффициента активности γ_{FeCO_3}

$$a_{FeCO_3} = \gamma_{FeCO_3} N_{Fe^{2+}} N_{CO_3^{2-}}, \gamma_{FeCO_3} = e^{\frac{Q_{12} N_{Mg^{2+}}^2}{RT}}. \quad (3.23)$$

Здесь $N_{Fe^{2+}} = 1 - x$, $N_{Mg^{2+}} = x$ и $N_{CO_3^{2-}} = 1$ — соответственно

катионные доли Fe^{2+} , Mg^{2+} и анионная доля CO_3^{2-} ; Q_{12} — энергия смешения.

Преобразуем формулы (3.19), (3.21), (3.23) при $T = T_{H.P}$, получим соотношение:

$$\frac{1}{T_{H.P}} = \frac{\Delta S_T^o + R \ln(1-x)}{\Delta H_T^o - x^2 Q_{12}}. \quad (3.24)$$

Это уравнение определяет зависимость величины $1/T_{H.P}$ от катионной доли x магния как сложную функцию. Разложим эту зависимость в ряд и ограничимся тремя членами:

$$\frac{1}{T_{H.P}} = \frac{\Delta S_T^o}{\Delta H_T^o} - \frac{R}{\Delta H_T^o} x + \frac{1}{2} \left[\frac{2\Delta S_T^o}{(\Delta H_T^o)^2} - \frac{R}{\Delta H_T^o} \right] x^2. \quad (3.25)$$

Для количественного определения коэффициентов этого уравнения экспериментальные данные работы [84] аппроксимировали (см. рис. 3.1) методом наименьших квадратов по уравнению парной квадратичной регрессии. Это уравнение при остаточной дисперсии $1,15 \cdot 10^{-8}$ и коэффициенте корреляции 0,77 имеет вид:

$$1/T_{H.P} = 1,385 \cdot 10^{-3} - 2,05 \cdot 10^{-4} x - 6,22 \cdot 10^{-5} x^2. \quad (3.26)$$

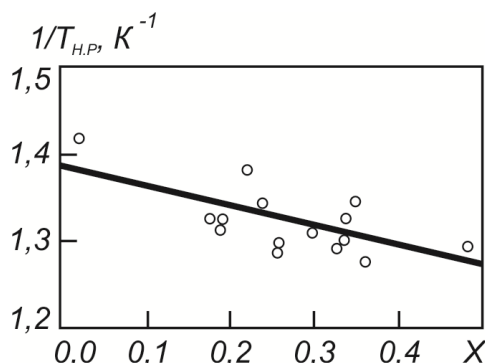


Рис. 3.1. Зависимость $1/T_{H.P}$ от x . Точки — данные из работы [84]; линия получена методом наименьших квадратов по уравнению (3.26)

Приравнивая коэффициенты формул (3.25) и (3.26), вычислили $\Delta H_T^\circ = 40536$ Дж/моль, $\Delta S_T^\circ = 56,14$ Дж/(моль К), $Q_{12} = 1179$ Дж/моль. Используя эти данные и пренебрегая в первом приближении зависимостью ΔH_T° и ΔS_T° от температуры для реакции (3.20), запишем уравнение стандартной свободной энергии Гиббса реакции диссоциации карбоната железа:

$$\Delta G_T^\circ = 40536 - 56,14 T \text{ Дж/моль.} \quad (3.27)$$

Согласно уравнениям (3.26) и (3.27), температура начала разложения чистого карбоната железа ($x = 0$, $\Delta G_T^\circ = 0$) составляет 722 К, что достаточно близко к приводимым в работе [69] экспериментальным данным (732 К).

Положительное значение энергии смешения Q_{12} свидетельствует о том, что твердый раствор карбонатов железа и магния (сидероплезита) характеризуется положительным отклонением от идеальности. Обращает на себя внимание небольшое ($Q_{12} = 1179$ Дж/моль) отклонение исследуемой системы от идеальности, что согласуется с известным экспериментальным фактором об идеальности твердых растворов стронция и бария [86].

3.3. Термодинамический расчет удельной теплоты разложения карбонатов

В процессе обжига сидеритовых руд в шахтных печах большое количество теплоты расходуется для разложения карбонатов железа, магния, марганца и кальция. Эту теплоту необходимо учитывать при составлении тепловых балансов процесса обжига, определении необходимых удельных расходов топлива, а также при оптимизации конструктивных и режимных параметров работы печей.

Для определения количественных затрат теплоты на разложение

карбонатов требуется знать величину теплового эффекта реакции:



Как показали гравиметрические исследования разложение карбонатов железа, магния и марганца, содержащихся в сидероплезите (пистомезите), происходит отдельно (во времени) с окислением низших оксидов железа и разложением карбоната кальция. В то же время собственно разложение карбонатов железа, магния и марганца протекает как единый процесс. Поэтому ниже под тепловым эффектом разложения всех перечисленных карбонатов подразумевается удельная (на 1 кг сырой руды или CO_2) теплота разложения, эквивалентная общему количеству теплоты, необходимой для разложения всех карбонатов.

Произведем расчет удельной теплоты разложения карбонатов применительно к образцам сидероплезита следующего состава, мас. %: 36,28 $\text{Fe}_{\text{общ}}$; 45,51 FeO ; 1,30 Fe_2O_3 ; 1,29 MnO ; 1,10 SiO_2 ; 0,80 CaO ; 9,50 MgO ; 0,56 Al_2O_3 ; 0,01 P ; 0,25 S ; 39,68 ПМПП. Для расчета воспользуемся известными соотношениями химической термодинамики [87] и данными, приведенными в работе [70]. Тепловой эффект реакции при $T = 298 \text{ K}$ определяли из выражения:

$$Q_{298} = \sum (\nu Q_{298})_K - \sum (\nu Q_{298})_H, \quad (3.28)$$

где ν — стехиометрические коэффициенты; Q_{298} — мольные тепловые эффекты образования начальных (Н) и конечных (К) соединений реакции. Причем $Q_{298} = -\Delta H_{298}$.

Имеем (кДж/моль):

– тепловой эффект разложения карбонатов железа

$$Q_{298(\text{FeCO}_3)} = 263,68 + 393,51 - 747,68 = -90,49;$$

- тепловой эффект разложения карбонатов магния

$$Q_{298(MgCO_3)} = 601,24 + 393,51 - 1096,21 = -101,46;$$

- тепловой эффект разложения карбонатов марганца

$$Q_{298(MnCO_3)} = 384,93 + 393,91 - 894,96 = -116,52;$$

- тепловой эффект разложения карбонатов кальция

$$Q_{298(CaCO_3)} = 635,10 + 393,51 - 1206,00 = -177,39.$$

Исходя из результатов гравиметрического исследования [69–68], температуру разложения для карбоната железа можно принять равной 550 °С, для карбоната магния — 650 °С; для карбоната марганца — 369 °С; для карбоната кальция — 910 °С. Тогда получим, что:

$$T_{FeCO_3} = 550 + 272 = 823 \text{ K};$$

$$T_{MgCO_3} = 650 + 273 = 923 \text{ K};$$

$$T_{MnCO_3} = 369 + 273 = 642 \text{ K};$$

$$T_{CaCO_3} = 910 + 273 = 1183 \text{ K}.$$

Тепловой эффект реакции при температуре T равен:

$$Q_T = Q_{298} + \int_{298}^T \Delta C(T) dT, \quad (3.29)$$

где $\Delta C(T) = \sum (\nu C_p)_K - \sum (\nu C_p)_H$; C_p — мольная теплоемкость начального (Н) или конечного (К) соединения в функции от температуры T .

Учитывая, что C_p дана в виде $C_p = a + bT + cT^{-2}$, выражение (3.29) можно записать в виде:

$$Q_T = Q_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + c\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right), \quad (3.30)$$

где

$$\Delta a = \sum (va)_K - \sum (va)_H ;$$

$$\Delta b = \sum (vb)_K - \sum (vb)_H ;$$

$$\Delta c = \sum (vc)_K - \sum (vc)_H .$$

Подставляя в (3.30) необходимые данные из [70], найдем:

$$Q_{FeCO_3(823)} = -84,83 \text{ кДж/ моль};$$

$$\Delta Q_{FeCO_3(823)} = -84,83 + 90,49 = 5,66 \text{ кДж/ моль};$$

$$Q_{MgCO_3(923)} = -91,78 \text{ кДж/ моль};$$

$$\Delta Q_{MgCO_3(923)} = -91,78 + 101,46 = 9,68 \text{ кДж/ моль};$$

$$Q_{MnCO_3(642)} = -113,86 \text{ кДж/ моль};$$

$$\Delta Q_{MnCO_3(642)} = -113,86 + 116,52 = 2,66 \text{ кДж/ моль};$$

$$Q_{CaCO_3(1183)} = -165,04 \text{ кДж/ моль};$$

$$\Delta Q_{CaCO_3(1183)} = -165,04 + 177,39 = 12,35 \text{ кДж/ моль}.$$

Предполагая, что начальное содержание карбонатов соответствует содержанию FeO , MgO , MnO и CaO , найдем содержание $FeCO_3$, $MgCO_3$, $MnCO_3$ и $CaCO_3$ в сырой руде:

$$FeCO_3\% = 45,51 \frac{115,848}{71,839} = 73,39\%;$$

$$MgCO_3\% = 9,50 \frac{84,313}{40,304} = 19,87\%;$$

$$MnCO_3\% = 1,29 \frac{114,946}{70,937} = 2,09\%;$$

$$CaCO_3\% = 0,80 \frac{100,088}{56,079} = 1,43\%.$$

В сумме карбонаты железа, магния и марганца, входящие в состав сидероплезита, составляют 95,35%, а с учетом карбоната кальция 96,78%. Удельные теплоты разложения карбонатов (кДж/кг) составляют:

– для карбоната железа $FeCO_3$

$$q_{FeCO_3} = Q_{FeCO_3(823)} \frac{1000}{115,848} = -732,25;$$

– для карбоната магния $MgCO_3$

$$q_{MgCO_3} = Q_{MgCO_3(923)} \frac{1000}{84,313} = -1088,56;$$

– для карбоната марганца $MnCO_3$

$$q_{MnCO_3} = Q_{MnCO_3(642)} \frac{1000}{114,946} = -990,55;$$

– для карбоната кальция $CaCO_3$

$$q_{CaCO_3} = Q_{CaCO_3(1183)} \frac{1000}{100,088} = -1648,95.$$

Эквивалентная теплота разложения q , кДж/кг, зависит от содержания карбонатов в руде, т.е.

$$q = \frac{q_{FeCO_3} FeCO_3 + q_{MgCO_3} MgCO_3 + q_{MnCO_3} MnCO_3 + q_{CaCO_3} CaCO_3}{100}. \quad (3.31)$$

Тогда имеем:

$$q = -\frac{732,25 \cdot 73,39 + 1088,56 \cdot 19,87 + 990,55 \cdot 2,09 + 1648,95 \cdot 1,43}{100} = -797,98.$$

Для сидероплезита $q = -747,40$ кДж/кг.

В работах [68–69] имеются данные по тепловым эффектам разложения кристаллических форм карбонатов железа, магния, марганца и кальция, приведенные к температуре $T = 298$ К.

$$Q_{FeCO_3} = -104,00 \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{MgCO_3} = -109,50 \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{MnCO_3} = -98,39 \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{CaCO_3} = -178,03 \text{ кДж/моль}.$$

Учитывая поправки на действительные температуры разложения будем иметь:

$$Q_{FeCO_3(823)} = Q_{FeCO_3} + \Delta Q_{FeCO_3(823)} = -104,00 + 5,66 = -98,34 \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{MgCO_3(923)} = -109,50 + 9,68 = -99,82 \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{MnCO_3(642)} = -98,39 + 2,66 = -95,73 \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{CaCO_3(1183)} = -178,03 + 12,35 = -165,68 \text{ кДж/моль}.$$

В пересчете на 1 кг карбонатов получим:

$$q_{FeCO_3} = -98,34 \frac{1000}{115,848} = -848,87 \text{ кДж/кг};$$

$$q_{MgCO_3} = -99,82 \frac{1000}{84,313} = -1183,92 \text{ кДж / кг};$$

$$q_{MnCO_3} = -95,73 \frac{1000}{114,946} = -832,82 \text{ кДж / кг};$$

$$q_{CaCO_3} = -165,68 \frac{1000}{100,088} = -1655,34 \text{ кДж / кг}.$$

С учетом химического состава по формуле (3.31) имеем:

$$q = - \frac{848,87 \cdot 73,39 + 1183,92 \cdot 19,87 + 832,82 \cdot 2,09 + 1655,34 \cdot 1,43}{100} =$$

$$= -899,31 \text{ кДж / кг}.$$

Для сидероплезита $q = -875,63 \text{ кДж / кг}.$

Сравнивая эти результаты с результатами определения q расчетным и опытным путем для сидероплезита видим, что найденное ранее экспериментальным путем значение ($898,90 \text{ кДж / кг}$) весьма близко совпадает со значением q , найденным по опытным данным других авторов ($875,63 \text{ кДж / кг}$), приведенным в [69]. Несколько заниженное значение q , полученное расчетом ($774,40 \text{ кДж / кг}$), можно объяснить тем, что расчет проведен по данным для чистых фаз. При этом не учитывались дополнительные энергозатраты на преодоление внутреннего давления в образце, связей между компонентами руды и т.д. По-видимому, разложение карбонатов железа, магния и марганца в реальных условиях (в составе руды) более затруднительно, чем в чистых фазах.

Расчетное количество CO_2 , выделяющего при разложении карбонатов железа, магния, марганца и кальция равно $27,88 + 10,37 + 0,80 + 0,63 = 39,68\%$. В пересчете на 1 кг CO_2 получим:

$$q = \frac{797,98}{0,3968} = 2011,04 \text{ кДж / кг } CO_2.$$

3.4. Расчет времени нагрева сидеритовой руды при фазовых превращениях

Процесс нагрева сидеритовой руды сопровождается экзо- и эндотермическими превращениями, связанными с разложением карбонатов железа, магния, марганца и кальция, а также окислением низших оксидов железа и марганца и представляет собой сложную задачу о фазовом переходе. В этом случае процессы переноса вещества играют второстепенную роль, а интенсивность превращения сильно зависит от температуры. Общее решение задачи о фазовом переходе вряд ли возможно даже в случае нагрева тел простой формы вследствие существенной нелинейности этой задачи. В настоящее время имеются точные решения для некоторых частных случаев (для полуграниченного тела при постоянных граничных условиях), полученные рядом авторов [88–89]. Практическое применение находят приближенные решения задачи о фазовом переходе, частично рассмотренные в работе [88]. Что касается случаев нагрева тел при переменных граничных условиях (первого или третьего рода), то в литературе не имеется даже приближенных аналитических решений, что затрудняет расчет нагрева тел и требует применения численных методов и ЭВМ. Ниже приводятся некоторые результаты, позволяющие проводить расчет нагрева тел при фазовых превращениях приближенно, но с достаточной для инженерных расчетов точностью [90, 91].

Задачу о фазовом переходе рассмотрим применительно к телам простейшей формы и процессу нагрева (результаты довольно легко перенести на охлаждение). Полагаем, что процесс фазового превращения начинается тогда, когда температура поверхности тела достигает температуры фазового превращения t_ϕ . Затем граница раздела первичной и вторичной фаз продвигается от поверхности вглубь тела, причем температура на границе фаз равна t_ϕ .

Изменение координаты границы раздела фаз во времени опреде-

ляется известным соотношением, вытекающим из баланса тепловых потоков [88]:

$$\lambda_1 \frac{\partial t_1(r, \tau)}{\partial r} - \lambda_2 \frac{\partial t_2(r, \tau)}{\partial r} = q \rho_1 \frac{dR_1}{d\tau}, \quad (3.32)$$

где λ_1, λ_2 — теплопроводность первичной и вторичной фаз, Вт/(м°C); $t_1(r, \tau), t_2(r, \tau)$ — функции распределения температуры в области первичной и вторичной фаз; q — удельная теплота фазового превращения, Дж/кг; ρ_1 — плотность первичной фазы, кг/м³; R_1 — координата границы раздела фаз, м; $dR_1/d\tau$ — скорость движения границы фаз в процессе превращения, м/с.

Распределение температуры в процессе фазового превращения в телах типа пластины схематически показано на рис 3.2.

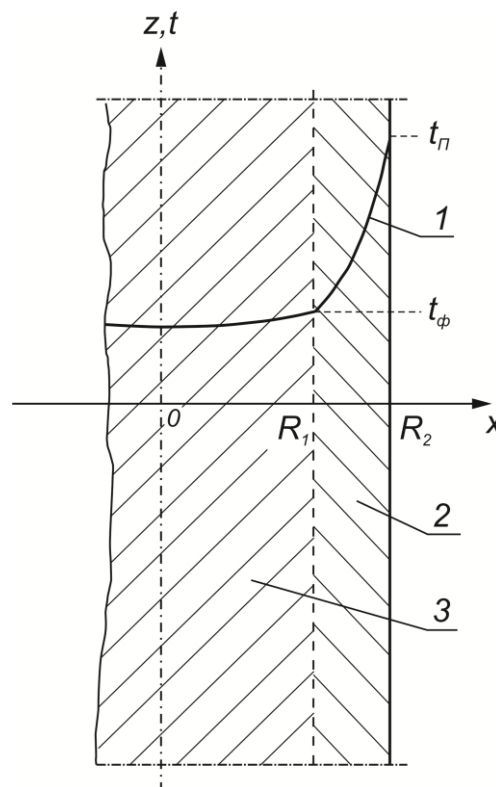


Рис. 3.2. Схема распределения температур при нагреве бесконечной пластины, осложненном фазовыми превращениями:
 1 — кривая температур в момент времени τ ; 2 — зона вторичной фазы;
 3 — зона первичной фазы; t_n — температура поверхности;
 t_ϕ — температура фазового превращения

Аналогичным способом распределяется температура в телах типа цилиндра и шара. В дальнейшем принимаем следующие общие обозначения для всех трех названных тел: R_2 — половина толщины пластины, радиус цилиндра или шара, м; r — расстояние от плоскости симметрии пластины (в направлении толщины), расстояние от оси цилиндра или центра шара (координата точки), м.

Задачу о фазовом превращении рассмотрим при граничных условиях первого рода, когда температура поверхности тела изменяется во времени линейно. Общее решение задачи при граничных условиях первого рода пока не получено. Точное решение, очевидно, можно получить, используя методы, рассмотренные в работе [88] применительно к полуограниченной области при условии, что температура на поверхности тела t_{II} постоянна. В данной работе поставлена и решена следующая задача: не концентрируя внимания на виде функциональной зависимости температуры тела от координат и времени, найти общую длительность процесса фазового превращения при условии, что температура первичной фазы равна t_{ϕ} , а температура поверхности меняется линейно, т.е. $t_{II}(\tau) = t_{\phi.o} + b_2\tau$. Здесь $b_2 = \text{const}$ — скорость изменения температуры поверхности; $t_{\phi.o}$ — начальная температура фазового превращения. В этом случае уравнение (3.32) упрощается:

$$-\lambda_2 \left. \frac{\partial t_2}{\partial r} \right|_{r=R_1} = q\rho_1 \frac{dR_1}{d\tau}. \quad (3.33)$$

В неравновесных процессах изменение температуры фазового превращения при движении его фронта вглубь тела можно записать в виде:

$$t_{\phi} = t_{\phi}(R_1) = t_{\phi}(\tau).$$

Аппроксимируя кривую $t_{\phi}(\tau)$ прямой линией, получим:

$$t_{\phi} = t_{\phi.o} + b_1 \tau,$$

где b_1 — средняя скорость изменения температуры фазового превращения в данном процессе.

Задачу решали методом Лейбензона [88]. За неизвестную функцию распределения принимали функцию, соответствующую распределению температуры в регулярном режиме, когда рассматриваемый момент времени достаточно удален от начального $\tau_o (\tau \gg \tau_o)$. Для простых тел типа пластины, цилиндра, шара эта функция может быть найдена достаточно просто путем решения краевой задачи теплопроводности без начальных условий (квазистационарной задачи).

Решение такой задачи искали в виде суммы функций $\theta(r, \tau)$ и $U(r)$:

$$t(r, \tau) = \theta(r, \tau) + U(r). \quad (3.34)$$

Вид функции $U(r)$ будет наиболее простым, если в качестве $\theta(r, \tau)$ принять решение уравнения теплопроводности вида:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{\nu - 1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} = 0, \quad (3.35)$$

где $\nu = 1, 2, 3$ для пластины, цилиндра и шара соответственно.

Граничные условия при этом имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \theta(R_1, \tau) &= t_1(\tau) = t_{\phi.o} + b_1 \tau; \\ \theta(R_2, \tau) &= t_2(\tau) = t_{\phi.o} + b_2 \tau; \end{aligned} \right\} \quad (3.36)$$

Тогда для простых тел функция $\theta(r, \tau)$ будет равна:

— для пластины

$$\theta_1(r, \tau) = \frac{t_2(\tau) - t_1(\tau)}{m-1} \frac{mr}{R_2} + \frac{mt_1(\tau) - t_2(\tau)}{m-1}; \quad (3.37)$$

– для цилиндра

$$\theta_2(r, \tau) = \frac{1}{\ln m} \left[t_1(\tau) \ln \frac{R_2}{r} + t_2(\tau) \ln \frac{r}{R_1} \right]; \quad (3.38)$$

– для шара

$$\theta_3(r, \tau) = \frac{mt_2(\tau) - t_1(\tau)}{m-1} - \frac{t_2(\tau) - t_1(\tau)}{m-1} \frac{R_2}{m}, \quad (3.39)$$

где $m = R_2 / R_1$.

Функция $U(r)$ находится путем решения уравнения теплопроводности вида:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial \theta(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{\nu - 1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \quad (3.40)$$

при нулевых граничных условиях.

В данной постановке задачи производная $\partial \theta / \partial \tau$ не зависит от времени, в чем легко убедиться, дифференцируя функции (3.37)–(3.39). Из рассмотрения выражений (3.37)–(3.39) и (3.40) имеем:

– для пластины

$$\frac{b_2 - b_1}{a(m-1)} \frac{mr}{R_2} - \frac{b_1 m - b_2}{a(m-1)} = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2}; \quad (3.41)$$

– для цилиндра

$$\frac{1}{a \ln m} \left[b_1 \ln \frac{R_2}{r} + b_2 \ln \frac{r}{R_1} \right] = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r}; \quad (3.42)$$

– для шара

$$\frac{b_2 m - b_1}{a(m-1)} - \frac{b_2 - b_1}{a(m-1)} \frac{R_2}{r} = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial U}{\partial r}. \quad (3.43)$$

Решая обыкновенные дифференциальные уравнения (3.42)–(3.43) при нулевых граничных условиях, находим функции $U_\nu(r)$; суммируя $\theta_\nu(r, \tau)$ и $U_\nu(r)$, получим нужные функции распределения $t_\nu(r, \tau)$:

– для пластины

$$t_1(r, \tau) = \theta_1(r, \tau) + \frac{b_2 - b_1}{6a(m-1)} \left[\frac{r^3}{R_1} - rR_1(m^2 + m + 1) + R_1^2(m^2 + m) \right] + \\ + \frac{b_1 m - b_2}{2a(m-1)} \left[r^2 - rR_1(m+1) + R_1^2 m \right]; \quad (3.44)$$

– для цилиндра

$$t_2(r, \tau) = \theta_2(r, \tau) + \frac{r^2}{4a \ln m} \left[b_1 \ln \frac{R_2}{r} + b_2 \ln \frac{r}{R_1} \right] + \\ + \frac{b_2 R_2^2 - b_1 R_1^2}{4a \ln m} \ln \frac{R_2}{r} - \frac{b_2 R_2^2}{4a} - \frac{(b_2 - b_1)}{4a \ln m} \left[\frac{(R_2^2 - R_1^2)}{\ln m} \ln \frac{R_2}{r} - (R_2^2 - r^2) \right]; \quad (3.45)$$

– для шара

$$t_3(r, \tau) = \theta_3(r, \tau) + \frac{b_2 m - b_1}{6a(m-1)} \left[r^2 - (R_1^2 + R_1 R_2 + R_2^2) + \frac{R_1 R_2 (R_1 + R_2)}{r} \right] - \\ - \frac{(b_2 - b_1) R_2}{2a(m-1)} \left[r - (R_1 + R_2) + \frac{R_1 R_2}{r} \right]. \quad (3.46)$$

Функции θ_1 , θ_2 , θ_3 принимаются в соответствии с выражениями (3.37)–(3.39) и (3.36).

Дифференцируя выражения (3.44)–(3.46) по r и принимая $r = R_1$ с учетом, что $R_2 / R_1 = m$, будем иметь:

$$\left. \frac{\partial t_1}{\partial r} \right|_{r=R_1} = b_2 \left(\frac{m}{m-1} \frac{\tau}{R_2} - \frac{R_2}{6a} \frac{m-1}{m} \right) - b_1 \left(\frac{m}{m-1} \frac{\tau}{R_2} + \frac{R_2}{3a} \frac{m-1}{m} \right); \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial t_2}{\partial r} \right|_{r=R_1} &= b_2 \left[\frac{\pi m}{R_2 \ln m} + \frac{R_2}{4a} \frac{m^2 - 1 - m^2 \ln m - \ln m}{m(\ln m)^2} \right] - \\ &- b_1 \left[\frac{\pi m}{R_2 \ln m} + \frac{R_2}{4a} \frac{m^2 - 1 - 2 \ln m - 2(\ln m)^2}{m(\ln m)^2} \right]; \end{aligned} \quad (3.48)$$

$$\left. \frac{\partial t_3}{\partial r} \right|_{r=R_1} = b_2 \left[\frac{m^2}{m-1} \frac{\tau}{R_2} - \frac{R_2}{6a} (m-1) \right] - b_1 \left[\frac{m^2}{m-1} \frac{\tau}{R_2} + \frac{R_2}{3a} \frac{m-1}{m} \right]. \quad (3.49)$$

В представляющем практический интерес частном случае, когда температура фазового превращения может быть принята постоянной (при уменьшении R_1), получим, что $t(R_1, \tau) = t_\phi = \text{const}$ и $b_1 = 0$. Тогда из выражений (3.47)–(3.49) находим:

$$\left. \frac{\partial t_1}{\partial r} \right|_{\substack{r=R_1 \\ b_1=0}} = b_2 \left[\frac{m}{m-1} \frac{\tau}{R_2} - \frac{R_2}{6a} \frac{m-1}{m} \right]; \quad (3.50)$$

$$\left. \frac{\partial t_2}{\partial r} \right|_{\substack{r=R_1 \\ b_1=0}} = b_2 \left[\frac{m}{\ln m} \frac{\tau}{R_2} - \frac{R_2}{4a} \frac{m^2 \ln m + \ln m + 1 - m^2}{m(\ln m)^2} \right]; \quad (3.51)$$

$$\left. \frac{\partial t_3}{\partial r} \right|_{\substack{r=R_1 \\ b_1=0}} = b_2 \left[\frac{m^2}{m-1} \frac{\tau}{R_2} - \frac{R_2}{6a} (m-1) \right]. \quad (3.52)$$

Выразим производную $dR_1 / d\tau$ через безразмерные величины.

Имеем:

$$\frac{dR_1}{d\tau} = \frac{d(R_2(m))}{d\tau} = -\frac{R_2}{m^2} \frac{dm}{d\tau} = -\frac{a_2}{m^2 R_2} \frac{dm}{d(Fo)}, \quad (3.53)$$

где $Fo = \frac{a_2 \tau}{R_2^2}$ — критерий Фурье; a — температуропроводность вторичной фазы.

Теперь условие теплового баланса (3.33) на границе фаз можно записать так:

$$\left. \frac{m^2 R_2}{a_2 \rho_1 q} \lambda_2 \frac{\partial t}{\partial r} \right|_{r=R_1} = \frac{dm}{dFo} \quad (3.54)$$

или (с учетом $\lambda_2 = a_2 c_2 \rho_2$)

$$\left. \frac{R_2^2}{a_2} \frac{c_2 \rho_2}{\rho_1 q} \frac{m^2 a_2}{R_2} \frac{\partial t}{\partial r} \right|_{r=R_1} = \frac{dm}{dFo}. \quad (3.55)$$

Используя далее выражения (3.50)–(3.53), в которых следует считать $a = a_2$, получим:

— для пластины

$$Vr \frac{m}{m-1} \left[m^2 Fo - \frac{(m-1)^2}{6} \right] = \frac{dm}{dFo}; \quad (3.56)$$

— для цилиндра

$$Vr \frac{m}{\ln m} \left[m^2 Fo - \frac{m^2 \ln m + \ln m + 1 - m^2}{4 \ln m} \right] = \frac{dm}{dFo}; \quad (3.57)$$

— для шара

$$Vr \frac{m^2}{m-1} \left[m^2 Fo - \frac{(m-1)^2}{6} \right] = \frac{dm}{dFo}; \quad (3.58)$$

где $Vr = \frac{b_2 R_2^2}{a_2} \frac{\rho_2 c_2}{\rho_1 q}$ — безразмерный комплекс.

Уравнения (3.56)–(3.58) решались методом Рунге – Кутты на ЭВМ для ряда значений критерия $Vr (Vr = 1/\xi^2, \xi = 1, 2, \dots, 10)$. Результаты расчетов для цилиндра в виде функции $m = f(Fo)$ приведены на рис. 3.3. Видно, что при некотором значении Fo кривые $m = m(Fo)$ круто устремляются вверх, т.е. в сторону возрастания $m (m \rightarrow \infty)$. Обозначим это значение критерия Фурье через Fo_∞ . Очевидно, что Fo_∞ соответствует времени окончания процесса фазового превращения во всем объеме тела. Практический интерес представляет зависимость между величинами Fo_∞ и Vr .

Решение уравнений (3.56)–(3.58) на ЭВМ возможно лишь при не слишком высоких значениях m . Но процесс превращения с точностью до ($\sim 1\%$) можно считать законченным при $m = 100$ для пластины, при $m = 10$ для цилиндра и при $m = 5$ для шара.

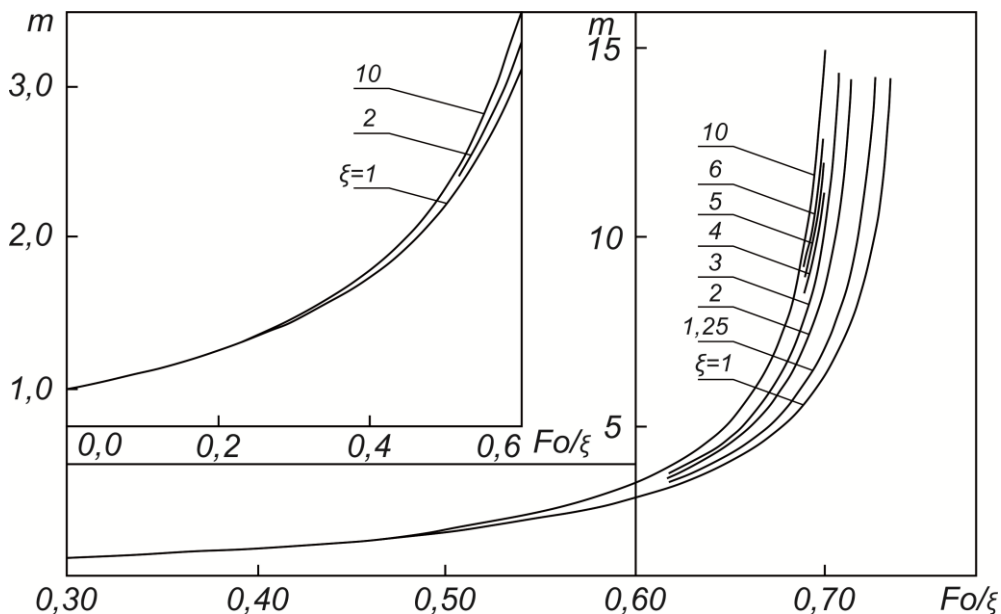


Рис. 3.3. Зависимость $m = f(Fo)$ при разных значениях критерия $Vr = 1/\xi^2$ для бесконечного цилиндра

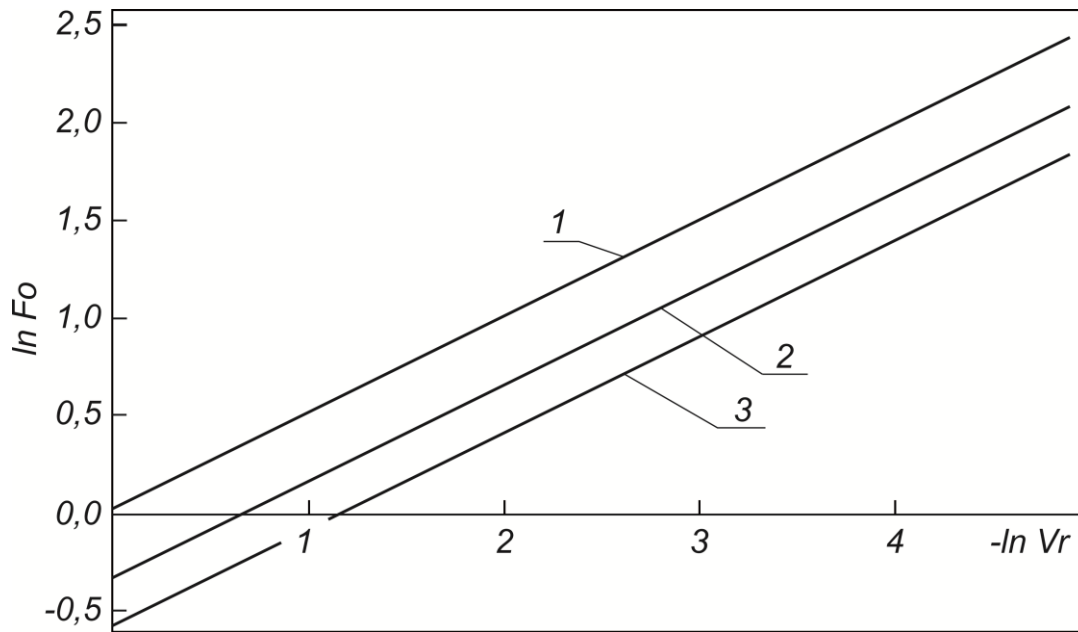


Рис. 3.4. Зависимость $\ln Fo = f(\ln Vr)$ при $m = \text{const}$:
1, 2, 3 – соответственно для пластины ($m = 100$),
цилиндра ($m = 10$) и шара ($m = 5$)

На рис. 3.4 по результатам расчета, проведенным с помощью формул (3.56)–(3.58) и данных рис. 3.3, построены зависимости $\ln Fo = f(\ln Vr)$ для указанных значений m . Видно, что это практически прямые линии с коэффициентом углового наклона $n \approx 0,49$. Отсюда находим зависимости $Fo_{\infty} = f(Vr)$:

– для пластины

$$Fo_{\infty} \approx 1,05 Vr^{-0,49}; \quad (3.59)$$

– для цилиндра

$$Fo_{\infty} \approx 0,735 Vr^{-0,49}; \quad (3.60)$$

– для шара

$$Fo_{\infty} \approx 0,592 Vr^{-0,49}. \quad (3.61)$$

Формулы (3.59)–(3.61) получены в предположении, что $b_2 = 0$, т.е. температура фазового превращения постоянна. Если $b_2 > 0$, то

формулы (3.59)–(3.61) дают несколько заниженный результат: $Fo_{\infty, \text{расч}} < Fo_{\infty}$. При $b_1 \neq 0$, для получения зависимости $Fo_{\infty} = f(Vr)$ нужно использовать более сложные уравнения (3.47)–(3.49), которые при переходе к безразмерным величинам принимают вид:

– для пластины

$$\frac{dm}{dFo} = Vr_2 \left[(1-k)m^2 Fo - (1+2k) \frac{(m-1)^2}{6} \right] \frac{m}{m-1}; \quad (3.62)$$

– для цилиндра

$$\frac{dm}{dFo} = Vr_2 \left[(1-k)m^2 Fo - \frac{m^2 \ln m + \ln m + 1 - m^2}{4 \ln m} + k \frac{2(\ln m)^2 + 2 \ln m + 1 - m^2}{4 \ln m} \right] \frac{m}{\ln m}; \quad (3.63)$$

– для шара

$$\frac{dm}{dFo} = Vr_2 \left[(1-k)m^2 Fo - \left(1 + \frac{2k}{m} \right) \frac{(m-1)^2}{6} \right] \frac{m^2}{m-1}, \quad (3.64)$$

где $k = Vr_1 / Vr_2$; $Vr_1 = \frac{b_1 R_2^2}{a_2} \frac{\rho_2 c_2}{q \rho_1}$; $Vr_2 = \frac{b_2 R_2^2}{a_2} \frac{\rho_2 c_2}{q \rho_1}$.

В качестве примера использования полученных выражений (3.59)–(3.61) проведем расчет времени нагрева для образцов сидеритовой руды цилиндрической формы. Термограммы нагрева образцов приведены на рис. 3.5. Образец радиусом $R_2 = 19,5$ мм (рис. 3.5, Б) нагревался значительно быстрее, чем образец радиусом $R_1 = 20,5$ мм (рис. 3.5, А).

Точками *a* и *в* на рис. 3.5 отмечены температуры поверхности образцов в начале и в конце процесса разложения карбонатов железа, магния и марганца, содержащихся в сидеритовой руде. Пусть τ_{∞} — время разложения карбонатов, тогда $\Delta \tau_{\infty} = \tau_{\infty} - \tau_a$; Δt — разность

температур поверхности образца в начале и в конце процесса разложения карбонатов: $\Delta t = t_{П,в} - t_{П,а}$.

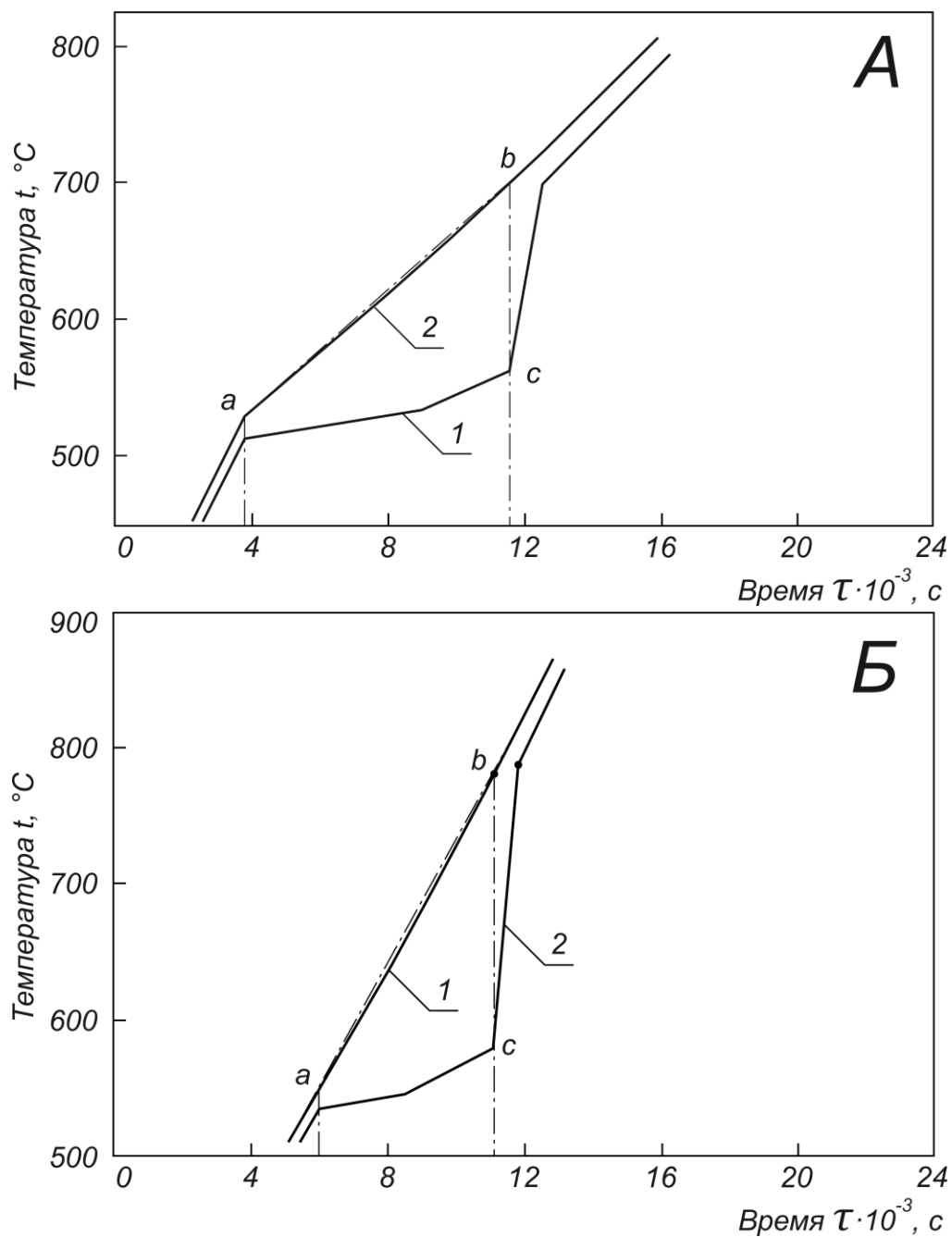


Рис. 3.5. Термограммы нагрева образцов радиусами $R_2 = 20,5(A)$ и $19,5(B)$:
1, 2 – температуры на поверхности и на оси образца

Из рис. 3.5, А, имеем: $\Delta\tau_{\infty,1} = 7800\text{с}$; $\Delta t_1 = 171^\circ\text{C}$. Из рис. 3.5, Б имеем: $\Delta\tau_{\infty,2} = 5150\text{с}$; $\Delta t_2 = 231^\circ\text{C}$.

Вычисляем скорости нагрева: $b_{2,1} = 0,02192^\circ\text{C}/\text{с}$; $b_{2,2} = 0,04485^\circ\text{C}/\text{с}$. Из работ [92, 93] берем данные:

$$\rho_1 = 3,56 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3; \rho_2 = 2,35 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3;$$

$$a_2 = 0,29 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}; C = 0,97 \text{ кДж}/(\text{кг}^\circ\text{C}).$$

Удельную теплоту разложения карбонатов принимаем равной $q = 890 \text{ кДж}/\text{кг}$ [93]. Рассчитываем величину критерия Vr :

$$Vr_1 = \frac{0,02192 \cdot 420,25 \cdot 10^{-6} \cdot 2,35 \cdot 10^3 \cdot 0,97 \cdot 10^3}{0,29 \cdot 10^{-6} \cdot 3,56 \cdot 10^3 \cdot 890 \cdot 10^3} = 0,0228516$$

$$Vr_2 = \frac{0,04485 \cdot 380,25 \cdot 10^{-6} \cdot 2,35 \cdot 10^3 \cdot 0,97 \cdot 10^3}{0,29 \cdot 10^{-6} \cdot 3,56 \cdot 10^3 \cdot 890 \cdot 10^3} = 0,042307.$$

Из формулы (3.60) следует:

$$\Delta\tau_{\infty, \text{расч}} = 0,735 \frac{R_2^2}{a_2} (Vr)^{-0,49}. \quad (3.65)$$

Тогда имеем, что

$$\Delta\tau_{\infty,1} = 0,735 \frac{420,25 \cdot 10^{-6}}{0,29 \cdot 10^{-6}} (0,0228516)^{-0,49} = 6784,3 \text{ с}.$$

Расхождение с данными опыта составляет $\approx 13,02\%$.

$$\Delta\tau_{\infty,2} = 0,735 \frac{380,25 \cdot 10^{-6}}{0,29 \cdot 10^{-6}} (0,042307)^{-0,49} = 4539,7 \text{ с}.$$

Расхождение с данными опыта составляет $\approx 11,85\%$. Указанные расхождения в расчете легко объяснимы, так как формула (3.60) не учитывает изменения температуры фазового превращения. В то же время из рис. 3.5 видно, что температура разложения карбонатов (в начале равная температуре поверхности в точке a) со временем повышалась и в конце процесса оказалась равной температуре в точке c , причем $t_c > t_a$. Отсюда получаем заниженный результат при расчете $\Delta\tau_\infty$. При необходимости более точных расчетов нужно использовать уравнения (3.62)–(3.64). В подавляющем большинстве случаев это не требуется, так как обычно температура фазового превращения изменяется слабо. В данном случае осложнения возникают, потому что температуры разложения карбонатов железа, магния и марганца, входящих в состав сидеритовой руды, существенно различаются.

С целью получения более точных расчетных формул с помощью ЭВМ были проведены решения дифференциальных уравнений (3.62)–(3.64) при различных значениях параметра $k = b_1/b_2$. Расчет производился до $m = 200$ для пластины, до $m = 15$ для цилиндра и до $m = 7,5$ для шара, что с точностью до 0,5% соответствовало окончанию процесса фазового превращения.

Результаты расчетов, рассматриваемые в логарифмических координатах, оказались весьма схожими. Поэтому они изображены для всех трех тел на одном графике (рис. 3.6).

Зависимости $Fo = f(Vr)$ в логарифмических координатах выглядят почти прямыми линиями (для не очень высоких значений $k < 0,3$). Чтобы получить соответствующие графики для цилиндра и шара, нужно опустить все семейство линий ниже на величину A ($A \approx 0,3558$ для цилиндра, и $A \approx 0,5707$ для шара).

Обозначим величину Fo_∞ при $k = 0$ через Fo_∞^* . Из графика видно, что при других значениях k величину $\ln Fo$ можно приближенно найти с помощью формулы:

$$\ln Fo_\infty \approx \ln Fo_\infty^* + 0,7k. \quad (3.66)$$

Отсюда следует:

$$Fo_{\infty} = Fo_{\infty}^* e^{0,7k}, \quad (3.67)$$

где Fo_{∞}^* рассчитывается по формулам (3.59)–(3.61), полученным для $k=0$. Применяя выражение (3.67), вводим поправку $\Delta = e^{0,7k}$, учитывая, что $k \neq 0$.

Тогда получаем:

– для пластины

$$Fo_{\infty} = 1,05 Vr^{-0,49} e^{0,7k}; \quad (3.68)$$

– для цилиндра

$$Fo_{\infty} = 0,735 Vr^{-0,49} e^{0,7k}; \quad (3.69)$$

– для шара

$$Fo_{\infty} = 0,592 Vr^{-0,49} e^{0,7k}. \quad (3.70)$$

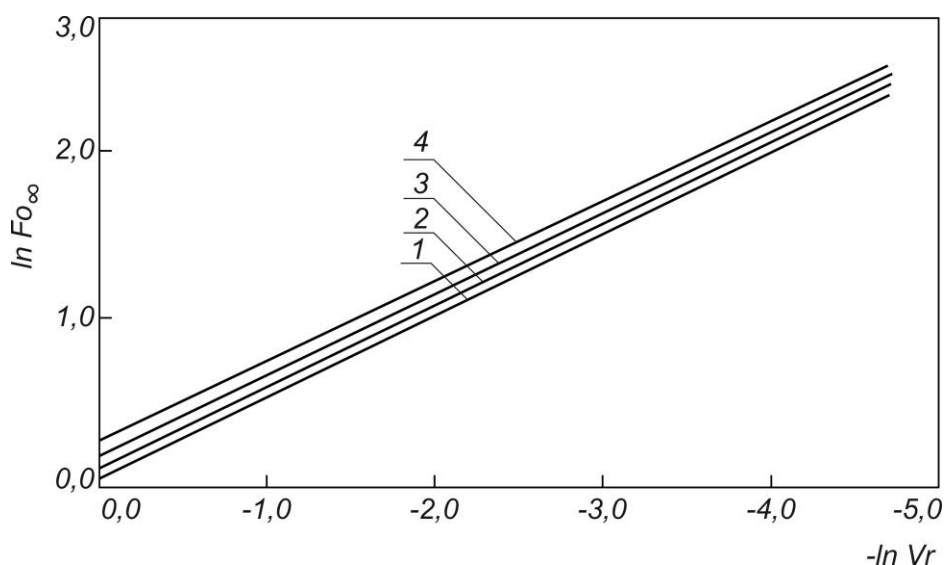


Рис. 3.6. Зависимость $(\ln Fo_{\infty} + A) = f(\ln Vr)$ при различных значениях $k = b_1/b_2$:
1, 2, 3 и 4 – для $k = 0; 0,1; 0,2$ и $0,3$ соответственно
(для пластины $A = 0$, для цилиндра $A = 0,3558$, для шара $A = 0,5707$)

Формулы (3.68)–(3.70) можно записать в более общей форме:

$$Fo_{\infty} = (Vr)^{\xi}, \quad (3.71)$$

где $\xi = \frac{\xi_1 + 0,7k}{\ln Vr} - 0,49$; $\xi_1 = 0,04879$ — для пластины;

$\xi_1 = -0,307885$ — для цилиндра;

$\xi_1 = -0,522561$ — для шара.

Произведем уточненный расчет τ_{∞} по рис. 3.5. Аппроксимируя кривую температуры на оси образца прямой линией, найдем: $b_{1,1} = 0,0044936$ $b_{1,2} = 0,0066826$ C/c. Отсюда, используя вышеприведенные данные b_2 , находим: $k_1 = 0,205$; $k_2 = 0,149$. Рассчитываем величину ξ (по формуле для цилиндра):

$$\xi_1 = \frac{-0,307885 + 0,7 \cdot 0,205}{\ln Vr_1} - 0,49 = -0,446497.$$

Откуда по формуле (3.71) имеем:

$$Fo_{\infty,1} = (Vr_1)^{\xi_1} = (0,0228516)^{-0,446497} = 5,40429.$$

Отсюда $\tau_{\infty,1} = 7831,5$ c. Из опыта $\tau_{\infty,1} = 7800$ c.

Расхождение с опытом составляет +0,4%. Аналогично рассчитываем: $\xi_2 = -0,426563$; $Fo_{\infty,2} = 3,842754$; $\tau_{\infty,2} = 5038,6$; из опыта $\tau_{\infty,2} = 5150$ c. Расхождение с опытом — 2,16%.

Из приведенного примера видно, что уточненный расчет дает вполне достаточную для практических приложений точность.

3.5. Изучение кинетики процесса обжига сидеритовой руды

Обжиг бакальской сидеритовой руды в шахтной печи (как уже отмечалось) относится к числу сложных гетерогенных процессов и сопровождается разложением карбонатов железа, магния, марганца, кальция и окислением низших оксидов железа и марганца за счет выделяющегося диоксида углерода и кислорода воздуха. Для оптимизации режимных параметров обжига необходимо иметь данные по кинетике этих процессов, использование которых позволит рационально распределять тепловые потоки по зонам печи. Эти данные необходимы также для учета влияния температуры нагрева, продолжительности термообработки, размера куска руды на производительность обжигового агрегата и качество готового продукта.

Изучение кинетики процесса обжига проводили на массометрической установке с непрерывной регистрацией изменения массы образцов в процессе обжига [94]. Массу образцов измеряли на аналитических весах со встроенным дифференциально-трансформаторным датчиком с передачей показаний на вторичный прибор, в качестве которого использовали электронный автоматический потенциометр ЭПП-04 АМЗ. В процессе опытов контролировали температуру в центре образца и в рабочем пространстве электрической печи сопротивления с помощью платинородий-платиновых термопар. Опыты проводили на образцах из сидеритовой руды, имеющей следующий химический состав, мас. %: 36,28 Fe_{общ}; 45,51 FeO; 1,30 Fe₂O₃; 1,29 MnO; 1,10 SiO₂; 0,80 CaO; 9,50 Mg; 0,56 Al₂O₃; 0,01 P; 0,25 S; 39,68 ПМПП. Образцы имели форму куба с размерами ребер 20, 30 и 40 мм. Их нагрев осуществляли в изотермических (при температурах 600, 700, 800, 900 и 1000 °C) и в неизотермических условиях при постоянной скорости нагрева 5 °C/мин, соответствующей реальной скорости нагрева кусков руды в шахтных печах. Образцы нагревали в потоках воздуха, гелия, водорода до момента стабилизации массы, что указывало на завершенность протекания химических реакций,

сопровождающих процесс обжига сидеритовой руды. Расход газов был постоянным в течение опыта и составлял 10 л/мин.

Полученные экспериментальные данные после соответствующей обработки были представлены в виде графиков « $\Delta m_{\text{Э}}^K / m_o - \tau$ ». Здесь $\Delta m_{\text{Э}}^K$ — изменение массы образца из сидеритовой руды за счет удаления диоксида углерода и окисления низших оксидов железа и марганца, определенное экспериментально, г; m_o — начальная масса образца, г; τ — продолжительность процесса, мин.

Так как при нагреве образцов разделить процессы декарбонизации и окисления довольно сложно, то ввели понятие кажущейся степени декарбонизации, величину которой γ определяли из выражения:

$$\gamma = \Delta m_{\text{Э}}^K / \Delta m_T^K, \quad (3.72)$$

где Δm_T^K — теоретическое уменьшение массы образца из сидеритовой руды за счет удаления диоксида углерода при полной диссоциации карбонатов, г. С учетом выражения:

$$\Delta m_T^K = m_o (6,126 FeO + 10,919 MgO + 6,204 MnO + 7,848 CaO)$$

получим, что

$$\gamma = \frac{\Delta m_{\text{Э}}^K}{m_o (6,126 FeO + 10,919 MgO + 6,204 MnO + 7,848 CaO)}, \quad (3.73)$$

где FeO, MgO, MnO, CaO — начальное содержание оксидов железа, магния, марганца и кальция в образцах руды, %; 6,126; 10,919; 6,204; 7,848 — коэффициенты, полученные путем деления молекулярной массы диоксида углерода на молекулярную массу соответствующего оксида и умножения полученной величины на 10.

С учетом полного химического анализа образцов, приведенного выше, выражение в скобках уравнения (3.73) равняется 396,80. Тогда уравнение для γ примет вид:

$$\gamma = \frac{\Delta m_{\text{э}}^K}{m_o} \frac{1}{396,80}. \quad (3.74)$$

Чтобы в уравнении (3.74) величину $\Delta m_{\text{э}}^K$ подставлять в граммах, необходимо число 396,80 разделить на 1000.

Следовательно, получим:

$$\gamma = \frac{\Delta m_{\text{э}}^K}{m_o} \frac{1}{0,3968}. \quad (3.75)$$

Для отыскания величины $\Delta m_{\text{э}}^K / m_o$ построили специальные графики в координатах $\Delta m_{\text{э}}^K / m_o - \tau$. Зависимость кажущейся степени декарбонизации от температуры и продолжительности нагрева образцов размером 20 мм в потоках воздуха и гелия приведена на рис. 3.7. Аналогичные зависимости были получены и для образцов размером 30 и 40 мм.

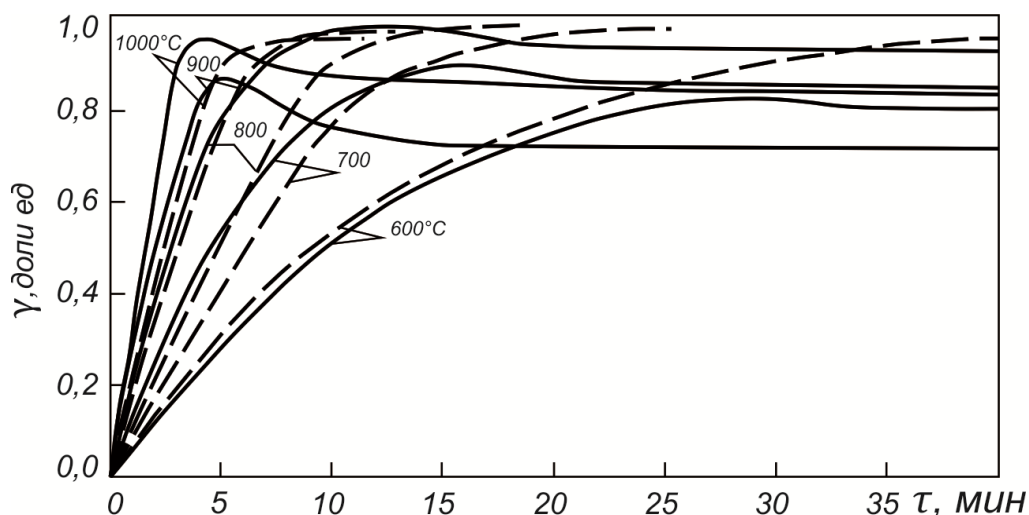


Рис. 3.7. Зависимость величины γ от температуры и продолжительности обжига образца размером 20 мм в потоке воздуха (—) и гелия (---)

Установлено, что с повышением температуры нагрева независимо от состава атмосферы скорость кажущегося процесса декарбонизации возрастает для образцов всех размеров. Причем до некоторой определенной величины γ от начала процесса, определяемой условиями опытов, скорость процесса как в нейтральной среде, так и в потоке воздуха практически одинакова. В этом случае высокое парциальное давление CO_2 от разложения карбонатов в порах куска не позволяет проникать внутрь молекулам кислорода воздуха и в первом приближении условия для разложения образцов в обеих средах можно считать одинаковыми (в атмосфере CO_2 образующийся при разложении монооксид железа будет окисляться до Fe_3O_4 , а монооксид марганца — до Mn_3O_4).

Различия в скоростях, наблюдаемые в конце процесса, связаны с тем, что кислород потока воздуха при соответствующих термодинамических параметрах состояния будет доокислять FeO и Fe_3O_4 до Fe_2O_3 , а MnO и Mn_3O_4 до Mn_2O_3 .

При низких температурах (600, 700 °C) наблюдается довольно плавное изменение величины γ . Это можно объяснить тем, что в силу низких температур, а следовательно, и невысоких скоростей процессов, парциальное давление, создаваемое молярным потоком CO_2 не будет значительно препятствовать проникновению внутрь куска молярного потока кислорода. Поэтому процессы разложения и окисления здесь будут сопровождать друг друга. При высоких температурах молярный поток CO_2 в силу высоких скоростей и давлений будет оказывать сопротивление проникновению внутрь куска молекул кислорода. Следовательно, до момента прекращения разложения карбонатов, вероятность протекания окислительных процессов за счет кислорода воздуха будет очень мала. И только в конце процесса, когда интенсивность процесса декарбонизации резко уменьшится и изменится соотношение между этими потоками, начнется окисление низших оксидов.

Доокисление низших оксидов железа кислородом воздуха привело к понижению величины γ , полученной при нагреве образцов

в потоке воздуха. Так, для образцов размером 20 мм получены следующие максимальные и конечные значения величины $\Delta m_{\text{O}}^K / m_0$: 0,322 и 0,317(600 °С); 0,350 и 0,333(700 °С); 0,388 и 0,369(800 °С); 0,345 и 0,329(900 °С); 0,310 и 0,289(1000 °С).

Аналогичный разброс рассматриваемых величин наблюдается и для образцов размером 30 и 40 мм. Различие максимальных и конечных значений $\Delta m_{\text{O}}^K / m_0$ для всех образцов при низких температурах (600–800 °С) составило 1,55–2,40%, а при высоких температурах (900–1000 °С) — 4,07–6,77%. Это можно объяснить тем, что при высоких температурах расклинивающее действие газообразного продукта реакции CO_2 будет проявляться сильнее. Это приведет, помимо температурных напряжений, к появлению дополнительных напряжений в образце, вследствие чего концентрация точечных дефектов в нем возрастает, а реакционная способность усилится. Аналогичное влияние оказывает на рассматриваемые процессы и размер куска руды. Чем он больше, тем плавнее ход кривых на графиках, так как продолжительность массообменных процессов увеличивается.

Полученные в процессе проведенных опытов данные позволили получить зависимости степени декарбонизации от размера куска, продолжительности термообработки, температуры и состава газовой фазы.

Так, обработка экспериментальных данных, полученных для случая нагрева образцов руды в потоке гелия, показала, что для описания процесса термической диссоциации сидероплезита применимо кинетическое уравнение первого порядка вида:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = k'(1 - \gamma)c^{-1}, \quad (3.76)$$

где γ — кажущаяся степень диссоциации сидероплезита, определяемая из уравнения (3.75); τ — продолжительность процесса; k' — константа скорости.

Зависимость константы скорости k' кинетического уравнения от температуры с достаточной степенью достоверности описывается

уравнением Аррениуса:

$$k' = k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3.77)$$

Математическая обработка результатов исследований позволила получить среднее значение кажущейся энергии активации E , которое оказалось равным 34,4 кДж/моль. Зависимость предэкспоненциального множителя от размера образца выражается уравнением:

$$k_o = \frac{1}{0,35d^3 + 4,26} c^{-1}, \quad (3.78)$$

где d — размер образца, см.

С учетом найденных характеристик кинетическое уравнение процесса в общем виде можно записать в виде выражения:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{\exp\left(-\frac{34400}{8,314 \cdot T}\right)}{0,35d^3 + 4,26} (1 - \gamma). \quad (3.79)$$

В интегральной форме кинетическое уравнение примет вид:

$$\tau = \frac{0,35d^3 + 4,26}{\exp\left(-\frac{34400}{8,314 \cdot T}\right)} \ln(1 - \gamma)^{-1} c. \quad (3.80)$$

Полученное значение энергии активации для сидероплезита можно сравнить с энергией активации для реакции разложения доломита, которая по данным Бишофора [95] оказалась равной 230 кДж/моль, т.е. существенно выше, что согласуется с общими термодинамическими представлениями. При разложении сидероплезита в куске протекают, как отмечалось, одновременно две конкури-

рующие реакции: термической диссоциации карбонатов и окисления оксидов железа и марганца. Однако доля реакции окисления при обжиге в нейтральной атмосфере незначительна и не может внести существенных изменений в общую картину разложения сидероплезита.

Кинетика разложения образцов сидероплезита размером 40 мм в атмосфере гелия с последующим окислением на воздухе представлена на рис. 3.8. Для количественной оценки влияния реакции окисления на процесс разложения сидероплезита отбирали пробы газа и определяли содержание оксида и диоксида углерода в потоке гелия. Динамика изменения концентрации CO и CO₂ в газе в процессе опыта представлена на рис. 3.9 и 3.10. По соотношению $CO_2/CO = \alpha$ можно судить о скорости реакции окисления.

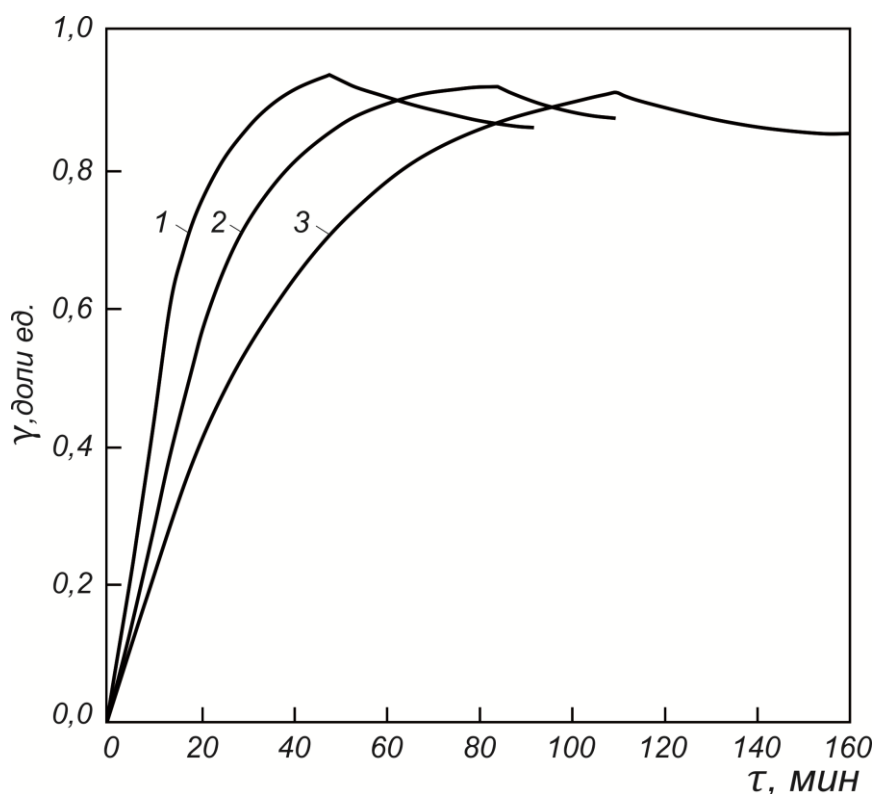


Рис. 3.8. Кинетика разложения образцов сидероплезита размером 40 мм в атмосфере гелия с последующим окислением на воздухе:
1 – температура обжига 900 °C; 2 – 800 °C; 3 – 700 °C

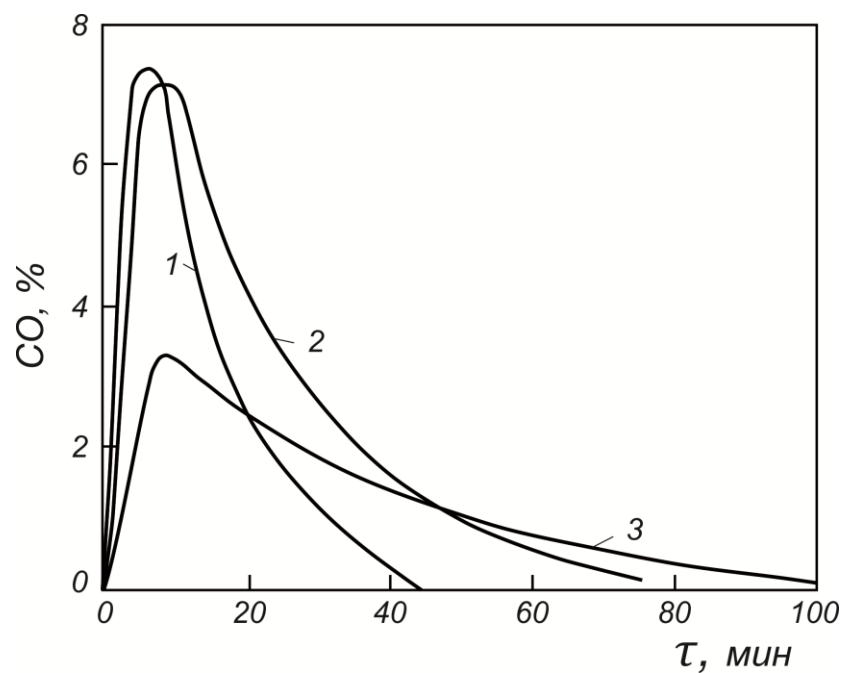


Рис. 3.9. Динамика изменения концентрации CO в газе в процессе разложения образцов сидероплезита:
1 – содержание CO при 900 °C; 2 – при 800 °C; 3 – при 700 °C

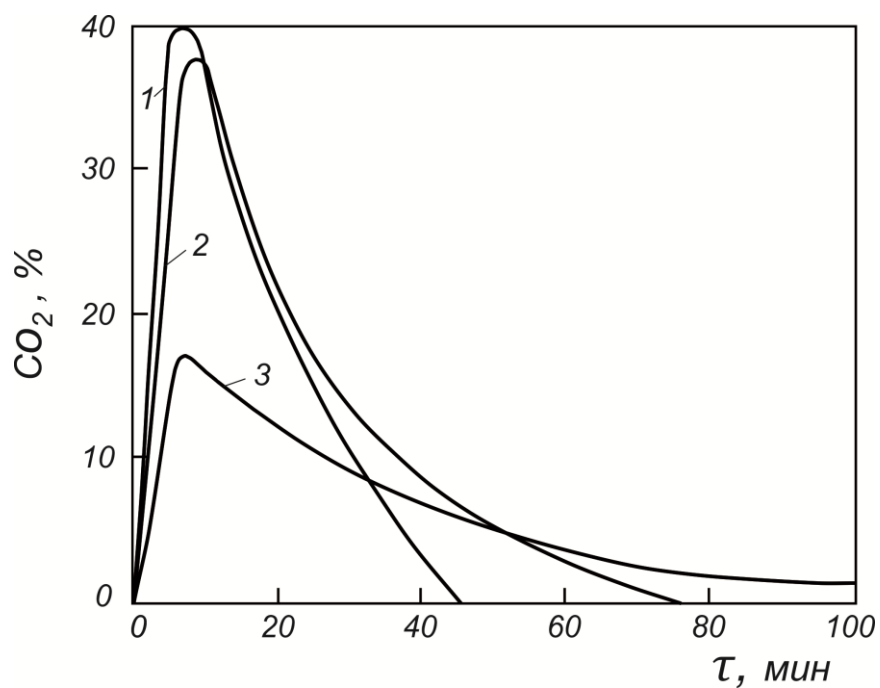


Рис. 3.10. Динамика изменения концентрации CO₂ в газе в процессе разложения образцов сидероплезита:
1 – содержание CO₂ при 900 °C; 2 – при 800 °C; 3 – при 700 °C

Анализ данных показал, что степень окисления пропорциональна скорости разложения при данной температуре. С повышением температуры обжига отношение CO_2/CO возрастает, а степень окисления образца уменьшается. Суммарный процесс разложения сидероплезита можно представить двумя уравнениями диссоциации карбоната и окисления низших оксидов железа и марганца диоксидом углерода:

$$\frac{d\varphi_1}{d\tau} = K_1(1 - \varphi_1), \quad (3.81)$$

где φ_1 — степень диссоциации карбонатов сидероплезита; K_1 — константа скорости реакции диссоциации;

$$\frac{d\varphi_2}{d\tau} = K_2\varphi_1(1 - \varphi_2), \quad (3.82)$$

где φ_2 — степень окисления оксидов; K_2 — константа скорости окисления.

Зависимость между суммарной скоростью разложения сидероплезита и истинной скоростью диссоциации карбонатов выражается уравнением:

$$\frac{d\varphi_1}{d\tau} = \frac{d\gamma'}{d\tau} \frac{1 - \alpha}{0,636 + \alpha}. \quad (3.83)$$

Математическая обработка результатов исследований показала, что константа скорости реакции диссоциации (K_1) отличается от константы скорости суммарного процесса не более чем на 8%. Следовательно, для расчета процесса разложения сидероплезита в нейтральной атмосфере можно использовать уравнения (3.79) и (3.80).

Ниже сделана попытка описания процесса термической диссоциации карбонатов с помощью обобщенного уравнения химической кинетики. Термическая диссоциация карбонатов протекает через ряд

стадий: химический акт, связанный с разрывом связей; разрушение исходной кристаллической решетки; образование кристаллической решетки твердых продуктов реакции, адсорбция и десорбция газообразных продуктов реакции, диффузия, теплоперенос и др. [65]. Эти реакции являются структурно-чувствительными, поэтому результаты исследований различными авторами одних и тех же реакций существенно отличаются. Практически невозможно получить одинаковые кинетические параметры одной и той же реакции, в которой участвуют твердые тела. Последнее создает определенные трудности в их изучении и интерпретации полученных результатов.

Основные теоретические положения, раскрывающие сущность гетерогенного взаимодействия, развиты в работах советских и зарубежных ученых [96–100]. Для описания экспериментальных данных гетерогенного процесса (включая и термическую диссоциацию твердых веществ) используют различные кинетические уравнения, что затрудняет проверку их применимости. В последние годы многие исследователи [101–102] для описания самых разнообразных случаев гетерогенных процессов стали широко использовать, так называемое, обобщенное уравнение химической кинетики, выведенное Б.В. Ерофеевым [80]:

$$\gamma = 1 - \exp\left(-\int_0^{\tau} p d\tau\right). \quad (3.84)$$

Для реакций с учетом твердых веществ уравнение (3.84) принимает вид:

$$\gamma = 1 - \exp(-k\tau^n), \quad (3.85)$$

где γ — применительно к сидеритовой руде представляет кажущуюся степень диссоциации карбонатов ко времени τ ; k и n — коэффициенты, определяемые из опытных данных.

Уравнение (3.85) впервые было выведено С.А. Казеевым для описания скорости превращений мартенсита, а также для кинетического анализа ряда химических процессов [103].

Дифференцируя уравнение (3.85), получим:

$$\begin{aligned} 1 - \gamma &= e^{-k\tau^n}; \\ \ln(1 - \gamma) &= -k\tau^n; \\ \ln[-\ln(1 - \gamma)] &= \ln k + n \ln \tau. \end{aligned}$$

Обозначим $\ln[-\ln(1 - \gamma)] = f$, тогда

$$f = \ln k + n \ln \tau, \quad (3.86)$$

где $\ln k$ и n — константы.

Строя по опытным данным (см. например, данные рис. 3.7 для образцов размером 20 мм и аналогичные для образцов размером 30 и 40 мм) зависимости вида (3.86) (в координатах f и $\ln \tau$), аппроксимируем каждую зависимость прямой линией. Используем для построений только возрастающие участки кривых. Аппроксимирующая линия отсекает на оси ординат $\ln k$ и позволяет по разности ординат и абсцисс двух точек линий найти n (как tg угла наклона линии к оси абсцисс $\ln \tau$). Пример определения $\ln k$ и n для кривой (рис. 3.7, $t = 600^\circ \text{C}$) приведен на рис. 3.11. Коэффициент k находится по $\ln k$ с помощью таблиц и т.п. С другой стороны, имея величины k и n , можно по формуле (3.85) определить время превращения (разложения) до определенной величины γ . Из формулы (3.85) легко получить, что

$$\tau = \left(\frac{-\ln(1 - \gamma)}{k} \right)^{1/n}. \quad (3.87)$$

Эта формула будет использована ниже для проверки выражений, описывающих опытные данные.

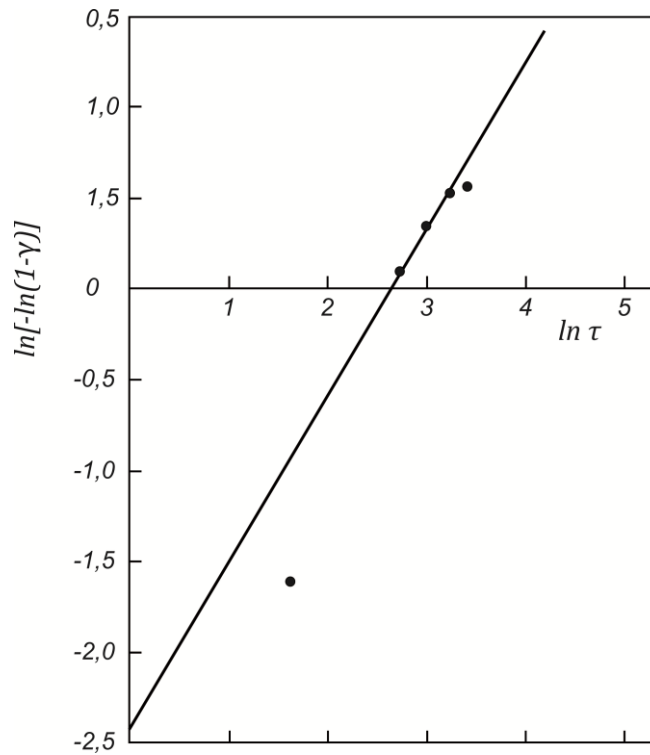


Рис. 3.11. График зависимости $\ln[-\ln(1-\gamma)]$ от $\ln \tau$:

● – экспериментальные точки; $n = 0,8886$; $\ln k = -2,38$; $k = 0,0927$

Для всех кривых методом, изложенным выше, определены коэффициенты (параметры) k и n . Эти данные сведены в табл. 3.1, из которой видно, что величины коэффициентов существенно зависят от температуры обработки и размера куска руды. Они довольно хорошо могут быть описаны выражением вида:

$$y = AT + Bd + CTd + D, \quad (3.88)$$

где y — коэффициент k или n ; A, B, C, D — константы; T — абсолютная температура, K ; d — размер куска, мм.

Для нахождения коэффициентов A, B, C, D использовали метод наименьших квадратов [104]. Результаты определения этих коэффициентов приведены в табл. 3.2. Используя данные табл. 3.2, нетрудно записать полные выражения для вычисления параметров k и n в зависимости от конкретных значений температуры $T(873-1273K)$ и размера 20–40 мм.

Проверка расчетных выражений (3.88) проведена путем вычисления времени разложения карбонатов до стандартного значения γ , принятого равным 0,8. При этом $1 - \gamma = 0,2$, $\ln(1 - \gamma) = -1,6094$ и формула (3.87) принимает вид:

$$\tau = \left(\frac{1,6094}{k} \right)^{1/n}. \quad (3.89)$$

Таблица 3.1

Значения коэффициентов k и n

Среда	Температура, °C	Размер куска					
		20 мм		30 мм		40 мм	
		k	n	k	n	k	n
Воздух	600	0,0927	0,8886	0,0360	1,0280	0,0651	0,8084
	700	0,1528	0,9891	0,0270	1,3500	0,0728	0,8235
	800	0,1937	1,2496	0,1010	1,0850	0,0532	1,0880
	900	0,2377	1,3218	0,1498	1,0430	0,0562	1,1481
	1000	0,3498	1,5590	0,2064	1,0710	0,0980	1,0094
Гелий	600	0,0716	1,0258	0,0277	0,9901	0,0170	0,9350
	700	0,0693	1,3000	0,0787	0,9776	0,0280	1,0600
	800	0,0903	1,3915	0,0921	1,1053	0,0263	1,2166
	900	0,1592	1,4173	0,1073	1,2208	0,0415	1,2646
	1000	0,1719	1,5806	0,1640	1,2401	0,0610	1,2362

Для каждой кривой определяли τ и вычисляли τ_p , используя формулы (3.88) и (3.89) совместно с табл. 3.2. Как показывают результаты расчета, совпадение расчетных и опытных данных хорошее. Ниже представлены опытные ($\tau_{оп}$) и расчетные (τ_p) значения времени диссоциации кусков руды в потоке воздуха (числитель) и потоке гелия (знаменатель) (табл. 3.3).

Рассмотрим пример расчета величины τ для двух вариантов.

Первый вариант: $t = 700^{\circ}\text{C}$ ($T = 973\text{K}$), $d = 40\text{мм}$, воздух. Из выше-приведенных данных имеем:

$$k = (12,8T + 254d - 0,30Td + 10437)10^{-4};$$

$$n = (13,3T + 90,9d - 0,19Td + 99,0)10^{-4}.$$

Таблица 3.2

Результаты расчета коэффициентов в уравнении (3.88)

Среда	Параметр	Значения коэффициентов			
		$A \cdot 10^4$	$B \cdot 10^4$	$C \cdot 10^4$	$D \cdot 10^4$
Воздух	k	12,8	254	-0,30	-10437
	n	13,3	90,9	-0,19	+99
Гелий	k	4,7	47,8	-0,08	-3072
	n	19,1	254	-0,33	-5492

Таблица 3.3

Продолжительность процесса диссоциации карбонатов в потоках воздуха (числитель) и гелия (знаменатель)

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Опытные значения времени диссоциации $\tau_{оп}$, мин, для кусков руды размером			Расчетные значения времени диссоциации τ_p , мин, для кусков руды размером		
	20 мм	30 мм	40 мм	20 мм	30 мм	40 мм
600	$\frac{24,2}{21,3}$	$\frac{40,7}{61,5}$	$\frac{50,5}{134,0}$	$\frac{26,1}{23,3}$	$\frac{39,6}{41,0}$	$\frac{66,4}{135,2}$
700	$\frac{10,0}{10,8}$	$\frac{20,5}{22,5}$	$\frac{42,5}{45,0}$	$\frac{9,8}{11,6}$	$\frac{17,2}{19,5}$	$\frac{42,1}{45,9}$
800	$\frac{5,5}{8,2}$	$\frac{13,0}{14,0}$	$\frac{22,0}{29,0}$	$\frac{5,7}{7,3}$	$\frac{10,2}{11,8}$	$\frac{29,2}{25,8}$
900	$\frac{4,0}{5,2}$	$\frac{10,0}{9,0}$	$\frac{18,0}{18,0}$	$\frac{4,0}{5,2}$	$\frac{7,0}{8,2}$	$\frac{21,4}{17,1}$
1000	$\frac{2,8}{4,2}$	$\frac{7,3}{6,0}$	$\frac{16,0}{13,0}$	$\frac{3,1}{4,0}$	$\frac{5,3}{6,2}$	$\frac{16,5}{12,4}$

Рассчитываем: $k = 0,050$, $n = 0,928$, $1 - \gamma = 0,2$.

По формуле (3.89) получим:

$$\tau = \left(\frac{1,6094}{0,050} \right)^{1/0,928} = 42,14 \text{ мин.}$$

Второй вариант: $t = 900^\circ \text{C}$ ($T = 1173\text{K}$), $d = 20\text{мм}$, гелий. Имеем:

$$k = (4,7T + 47,8d - 0,08Td - 3072)10^{-4};$$
$$n = (19,1T + 254d - 0,33Td - 5492)10^{-4}.$$

Рассчитываем: $k = 0,152$, $n = 1,425$, $\gamma = 0,8$.

По формуле (3.89) получим:

$$\tau = \left(\frac{1,6094}{0,152} \right)^{1/1,425} = 5,2 \text{ мин.}$$

Из вышеприведенных данных следует, что продолжительность процесса декарбонизации, определенная опытным путем, составляет соответственно 42,1 и 5,2 мин.

Опыты по изучению кинетики восстановления обожженной сидеритовой руды в потоке водорода были проведены с целью определения кинетических характеристик, необходимых для расчета процесса восстановления в шахтной печи.

На термогравиметрической установке изучалась кинетика восстановления предварительно обожженных в потоке гелия образцов сидероплезита в изотермических условиях в широком диапазоне температур 600–1000 °С. После обжига образца в потоке гелия в реакционный стакан подавался водород. Расход водорода поддерживали постоянным и равным 10 л/мин. Температуры в центре и на поверхности образца фиксировались термопарами, изменение массы образца регистрировалось автоматическим устройством.

Кинетические кривые восстановления обожженных образцов сидероплезита при различных температурах и размерах образцов представлены на рис. 3.12. Зависимость степени восстановления образцов сидероплезита, предварительно обожженных в потоках воздуха и гелия, от продолжительности термообработки и размера образца представлена на рис. 3.13 и 3.14. Продуктом диссоциации сидероплезита при обжиге в потоке гелия является магнезиовюстит с примесями магнетита. Согласно принципу последовательных превращений восстановление оксидов железа водородом в этом случае будет протекать в две стадии: $Fe_3O_4 - FeO - Fe$.

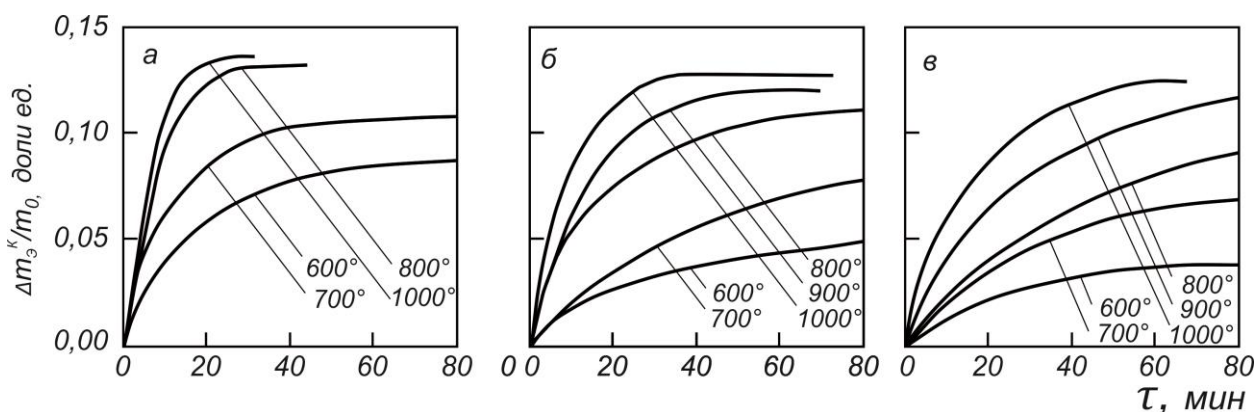


Рис. 3.12. Кинетические кривые изотермического восстановления обожженных в нейтральной атмосфере образцов сидероплезита:
а – размер образца 20 мм; б – 30 мм; в — 40 мм

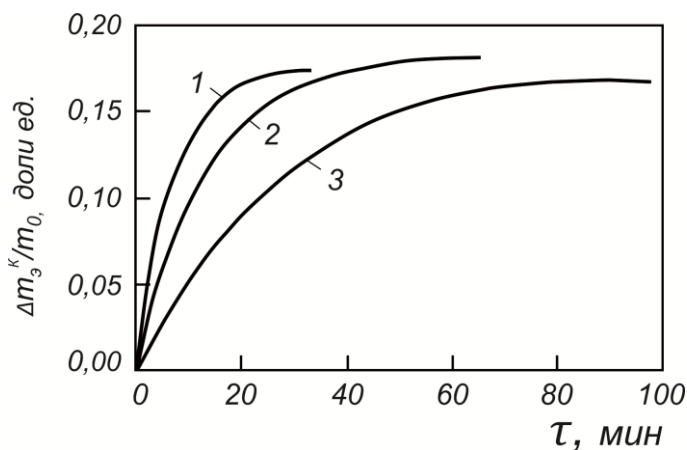


Рис. 3.13. Кинетические кривые восстановления при температуре 1000 °С обожженных в потоке воздуха образцов сидероплезита:
1 – размер образца 20 мм; 2 – 30 мм; 3 – 40 мм

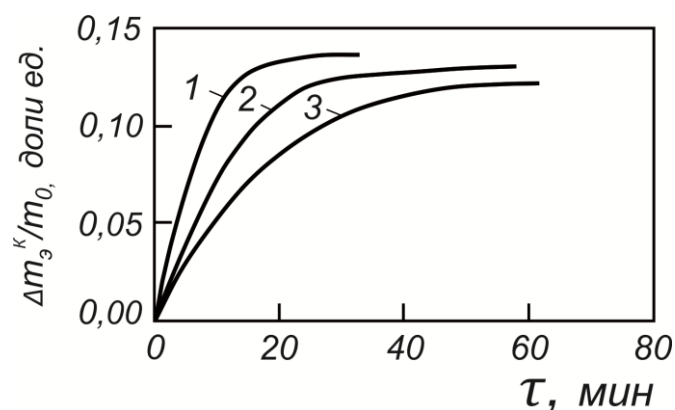


Рис. 3.14. Кинетические кривые восстановления при температуре 1000 °С обожженных в нейтральной атмосфере образцов сидероплезита:
1 — размер образца 20 мм; 2 — 30 мм; 3 — 40 мм

В рассматриваемых условиях процесс восстановления железа из оксидов газами может быть представлен в первом приближении реакциями первого порядка [105].

Обработка опытных данных для получения кинетических характеристик железорудных материалов должна объединять основные параметры состояния газового потока и материала. Этому требованию более всего отвечает кинетическое уравнение вида [105]:

$$G \frac{d\varphi}{d\tau} = K_{\Sigma}(\varphi, t)(H_2 - \bar{k} \cdot H_2O), \quad (3.90)$$

где G — масса железорудного материала; φ — степень восстановления; τ — время; K_{Σ} — коэффициент массообмена в слое, представленный в виде суммы кинетических и диффузионных сопротивлений; t — температура; $(H_2 - \bar{k} \cdot H_2O)$ — восстановительный потенциал газа.

Анализ полученных данных (рис. 3.13 и 3.14) показывает существенную зависимость скорости восстановления от размера образцов, что свидетельствует о наличии значительного диффузионного сопротивления. В этом случае для анализа макрокинетических закономерностей процесса восстановления кусковой руды в слое применимы методы диффузионной кинетики в приложении к гетерогенной реакции на пористой поверхности. Общее сопротивление массообмена

в процессе рассматривается как сумма трех основных сопротивлений: внешнего массообмена, внутренней диффузии и химического реагирования. На данном этапе работы ограничимся определением суммарного коэффициента массообмена (K_{Σ}) по результатам опытов, представляющего собой скорость процесса восстановления по расходу реагента, отнесенную к единице наружной поверхности руды и к единице концентрационного потенциала, и рассчитываемого из выражения [94]:

$$K_{\Sigma} = \frac{\Delta\varphi \cdot 2 \cdot O_2'}{\Delta\tau \cdot f \cdot \rho_{O_2} \left[H_2' - \bar{k} \cdot H_2 O' - (1 + \bar{k}) \frac{\Delta\varphi \cdot O_2' G}{\Delta\tau \cdot \rho_{O_2} \cdot V} \right]}, \quad (3.91)$$

где $\Delta\varphi$ — приращение степени восстановления за время $\Delta\tau$, доли ед.; O_2' — начальное содержание кислорода в образе, доли ед.; f — удельная наружная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$; ρ_{O_2} — плотность кислорода, $\text{г}/\text{см}^3$; \bar{k} — равновесное соотношение H_2 / H_2O ; G — начальная масса образца, г; V — расход газа-восстановителя, $\text{см}^3/\text{с}$.

Изменение коэффициента K_{Σ} в процессе восстановления при различных температурах и размерах образцов представлено на рис. 3.15 и 3.16.

Анализ полученных результатов показывает, что характер изменения K_{Σ} для образцов разных размеров практически одинаков, однако восстановимость образцов меньших размеров выше из-за большой удельной поверхности. Как и для окатышей, влияние температуры в диапазоне 600–1000 °С является определяющим для любой крупности куска. Проведенные исследования подтвердили ранее сделанное предложение о достаточно высокой восстановимости обожженного сидероплезита. Так, например, коэффициент K_{Σ} для лебединских окатышей размером 11–13 мм при восстановлении водородом при $t = 750^\circ\text{C}$ и $\varphi = 30\%$ оценивается величиной 0,23 см/с, для образца сидероплезита большего размера (20 мм) для тех же условий $K_{\Sigma} = 0,27$ см/с.

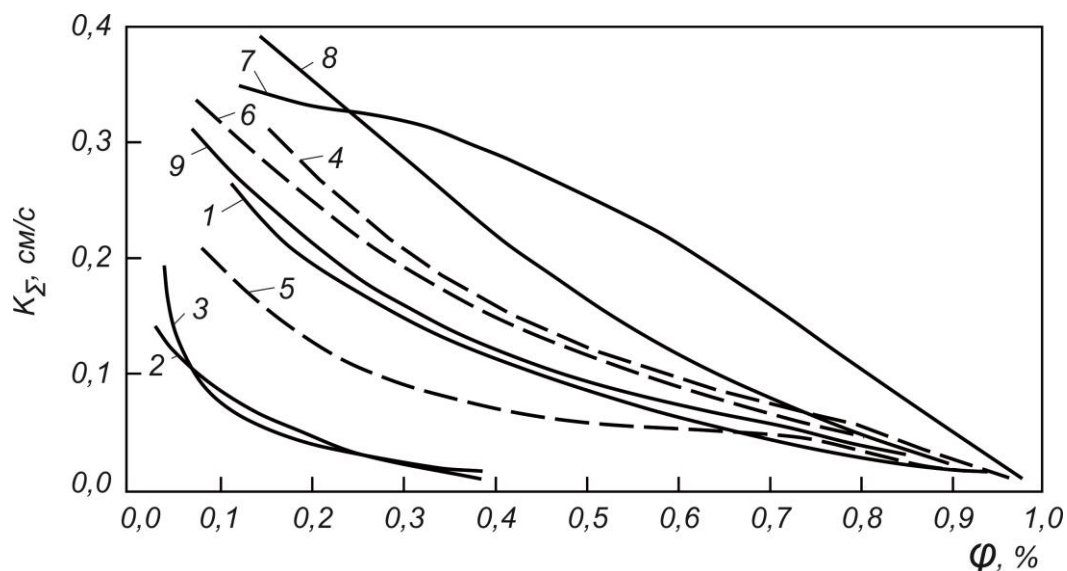


Рис. 3.15. Изменение суммарного коэффициента массообмена (K_{Σ}) в процессе восстановления сидеритовой руды, обожженной в потоке гелия, в зависимости от размера образца, температуры и степени восстановления (φ):

1, 2, 3 – образцы размером 20, 30, 40 мм, обожженные при 600 °С;
 4, 5, 6 – образцы размером 20, 30, 40 мм, обожженные при температуре 700 °С;
 7, 8, 9 – образцы размером 20, 30, 40 мм, обожженные при температуре 800 °С

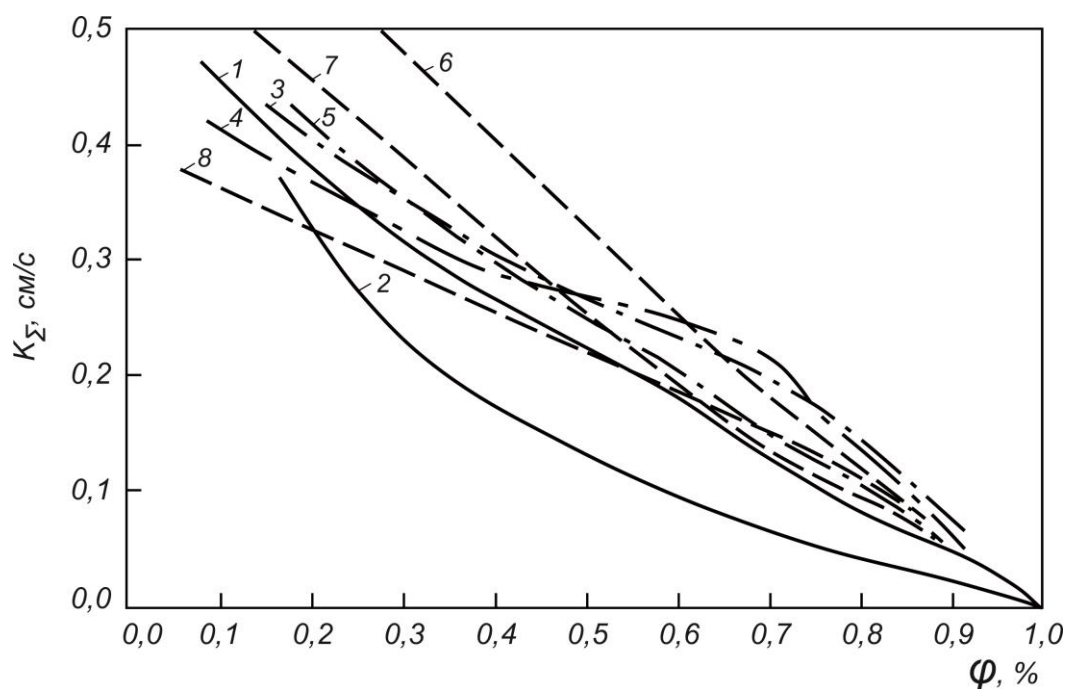


Рис. 3.16. Изменение суммарного коэффициента массообмена (K_{Σ}) в процессе восстановления сидеритовой руды, обожженной в потоках гелия и воздуха, в зависимости от размера образца, температуры и степени восстановления (φ):

1, 2 – образцы размером 30, 40 мм, обожженные при 900 °С (гелий);
 3, 4, 5 – образцы размером 20, 30, 40 мм, обожженные при 1000 °С (гелий);
 6, 7, 8 – образцы размером 20, 30, 40 мм, обожженные при 1000 °С (воздух)

Полученные данные можно использовать для расчетов процессов массообмена в слое карбонатных железорудных материалов при восстановлении.

Проведено исследование процесса декарбонизации при неизо-термическом нагреве образцов в разных средах с постоянной скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Исследованию подвергали образцы, химический состав которых приведен в разделе 3.3. Типичные термограммы нагрева образцов размером 40 мм в потоках воздуха, гелия и водорода приведены на рис. 3.17, 3.18, 3.19.

Из рассмотрения рисунков следует, что характер изменения температуры на поверхности и в центре образца несколько различается. Это связано с доокислением низших оксидов железа и марганца кислородом воздуха (рис. 3.17) и с восстановлением FeO , Fe_3O_4 , MnO , Mn_3O_4 водородом (рис. 3.19). Более раннее начало процесса наблюдается при нагреве образца в потоке водорода (величины $\Delta m_3^K / m_o = 0,50$ образец достигает через 82 мин).

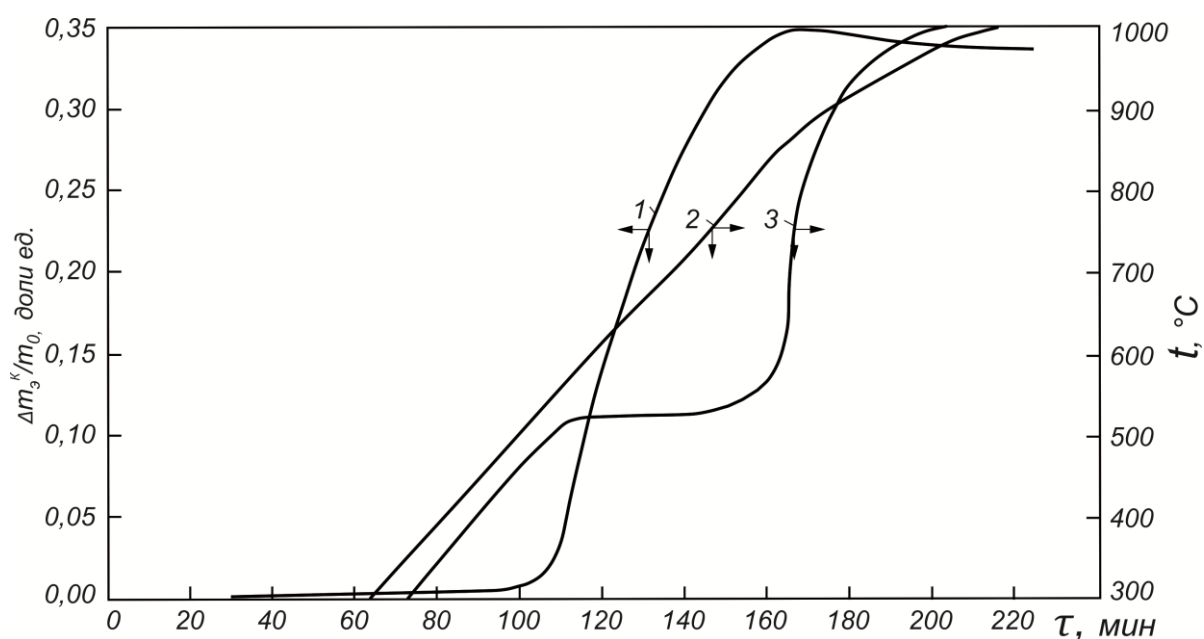


Рис. 3.17. Термограмма нагрева образца сидеритовой руды размером 40 мм в потоке воздуха со скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$:

1 — изменение массы; 2, 3 — изменение температуры на поверхности и в центре образца

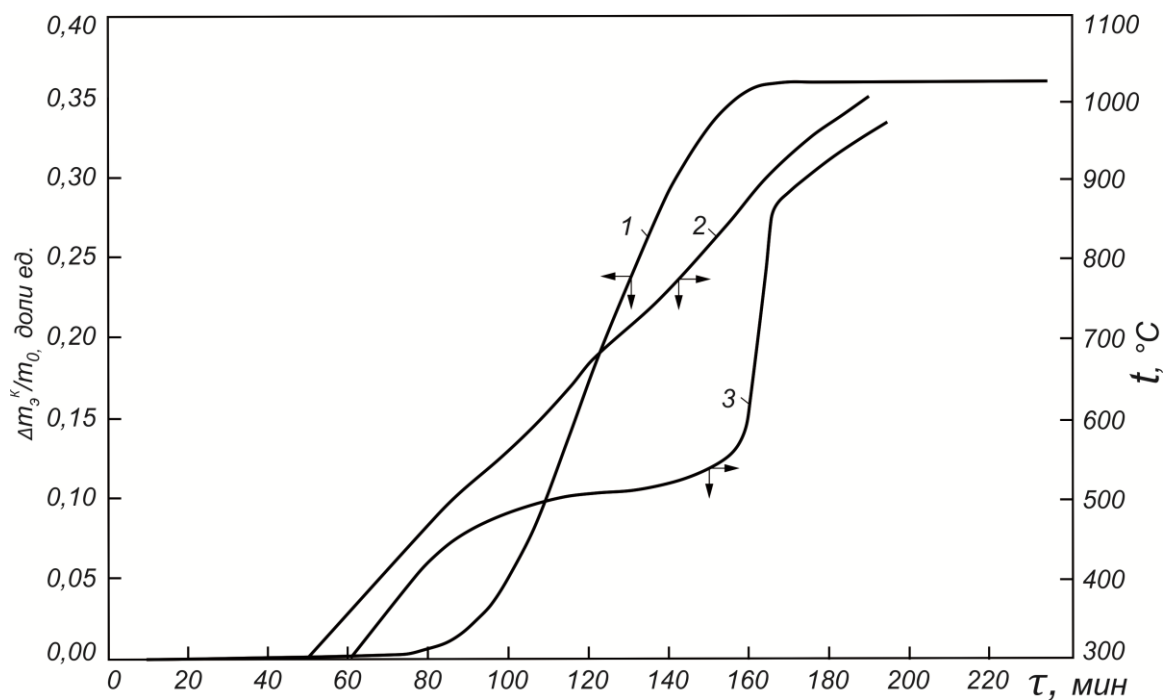


Рис. 3.18. Термограмма нагрева образца сидеритовой руды размером 40 мм в потоке гелия со скоростью 5 °С/мин:

1 – изменение массы; 2, 3 – изменение температуры на поверхности и в центре образца

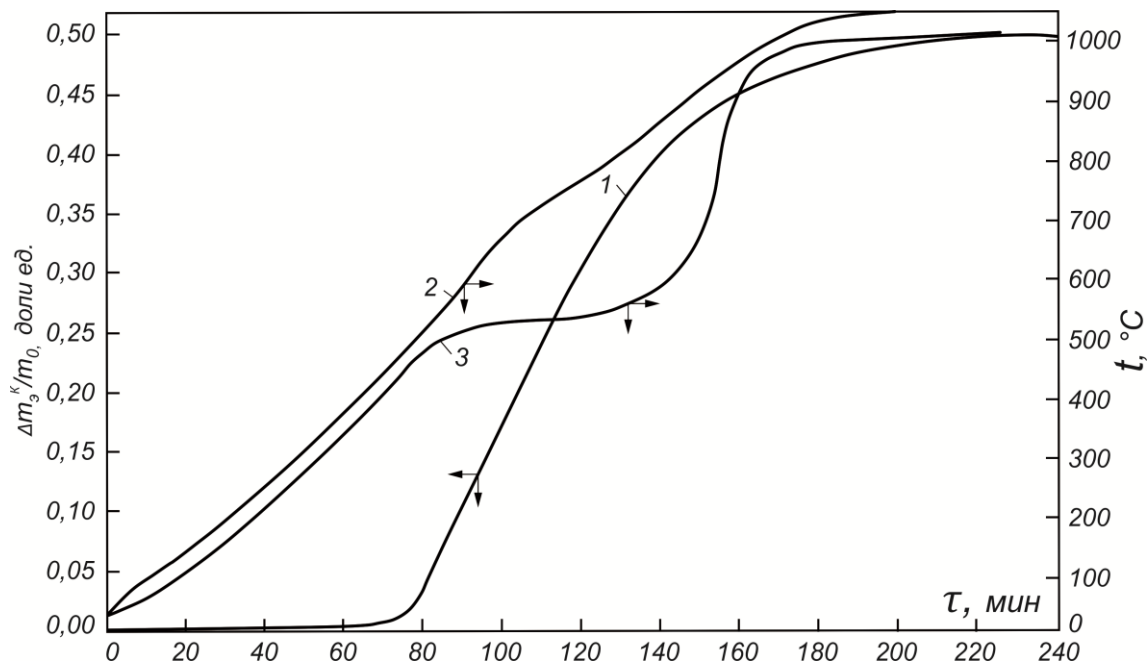


Рис. 3.19. Термограмма нагрева образца сидеритовой руды размером 40 мм в потоке водорода со скоростью 5 °С/мин:

1 – изменение массы; 2, 3 – изменение температуры на поверхности и в центре образца

Образцы, нагреваемые в потоке гелия и воздуха, достигают этой величины соответственно через 99 и 112 мин. Через 160 мин величина $\Delta m_{\text{O}}^K / m_0$ становится равной 0,45 (водород), 0,35 (гелий) и 0,34 (воздух). Несмотря на более раннее начало процесса декарбонизации в среде гелия по сравнению с воздухом, в нейтральной среде он заканчивается при более высокой температуре.

Причина заключается в дополнительном подводе теплоты к реакционной зоне за счет окисления FeO , Fe_3O_4 , MnO , Mn_3O_4 кислородом воздуха. Из совпадения наклона кривых (1) на рис. 3.17 и 3.18 в большей части термограммы следует, что скорости процессов декарбонизации (за исключением начального участка) до момента участия в процессе кислорода воздуха примерно одинаковы.

Данные по влиянию состава атмосферы, размера куска руды, продолжительности процесса на величину кажущейся степени декарбонизации можно получить из рассмотрения рис. 3.20 и 3.21.

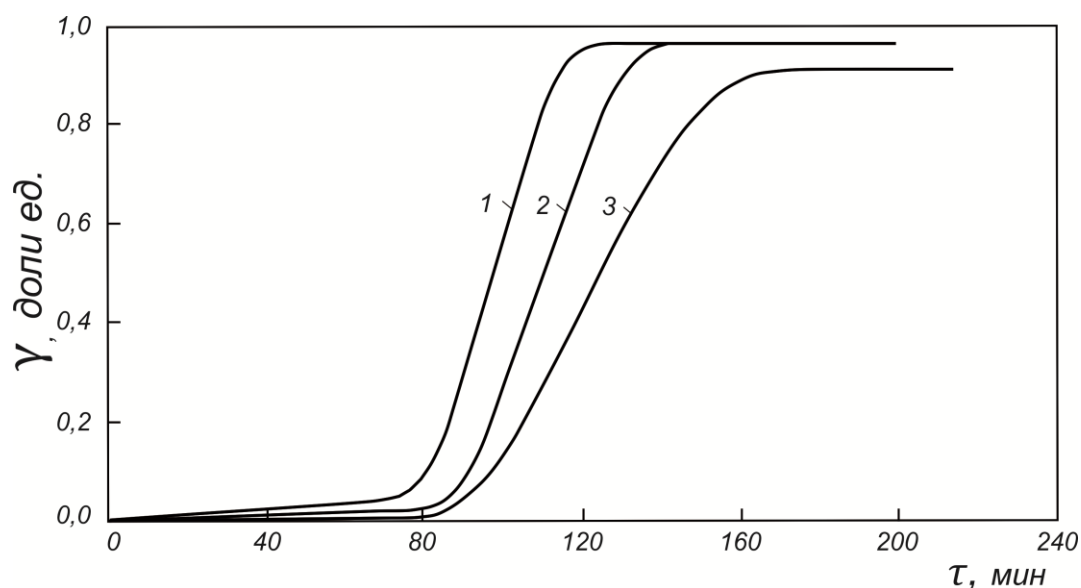


Рис. 3.20. Зависимость величины кажущейся степени декарбонизации γ от размера куска и продолжительности нагрева в потоке гелия:
1 – размер куска 20 мм; 2 – 30 мм; 3 – 40 мм

Видно, что в потоке гелия (рис. 3.20) процесс декарбонизации

заканчивается через 125 мин для образца 20 мм, через 145 мин для образца 30 мм и через 175 мин для образца 40 мм. Если не учитывать время инкубационного периода, то продолжительности процессов будут равны соответственно 47; 58 и 83 мин.

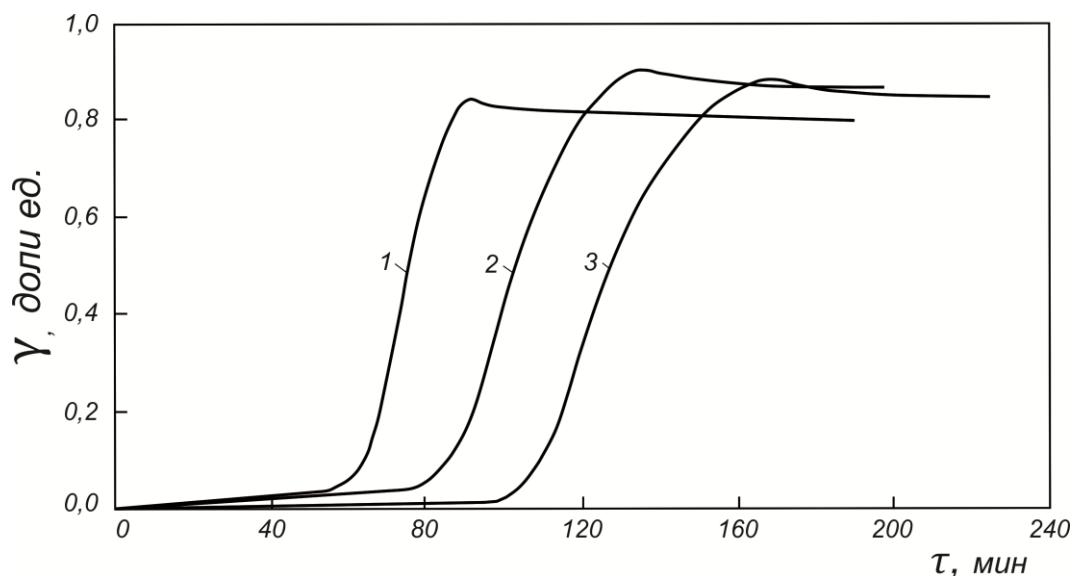


Рис. 3.21. Зависимость величины кажущейся степени декарбонизации γ от размера куска и продолжительности нагрева в потоке воздуха:
1 – размер куска 20 мм; 2 – 30 мм; 3 – 40 мм

Для потока воздуха (рис. 3.21) такой анализ целесообразно провести при определении продолжительности процесса по максимальной величине γ . Тогда получим, что для образцов 20, 30, 40 мм (без учета времени инкубационного периода) продолжительность интенсивного процесса декарбонизации составит соответственно 29; 53 и 63 мин. Более точный учет продолжительности процесса затруднен из-за влияния окислительных реакций. Из анализа данных также следует, что при нагреве образцов в потоке воздуха величина конечной относительной массы изменялась в пределах 0,308–0,343 (10,2%), в потоке гелия — в пределах 0,347–0,386 (10,1%) и в токе водорода — в пределах 0,506–0,532 (4,88%), что указывает на довольно хорошую воспроизводимость результатов опытов.

3.6. Исследование свойств сидеритовой руды и продуктов ее обжига в процессе термообработки

Обжиг сидеритовой руды связан с протеканием сложных физико-химических процессов (в частности, с разложением карбонатов железа, магния и марганца, окислением оксидов железа), сопровождающихся изменением химического, фазового и минерального составов, теплофизических свойств и прочностных характеристик. Изучение этих процессов каким-то одним методом исследования позволяет получить только одностороннюю информацию, не дающую полного представления о рассматриваемых процессах. Поэтому в работе [106] использовали подход комплексного изучения свойств сидеритовой руды и продуктов ее обжига с применением целого спектра методов физико-химического анализа. Это позволило получить достаточно полные и надежные данные о протекающих в руде процессах при ее нагреве и выработать конкретные рекомендации по режимным параметрам окислительного обжига сидеритовой руды в тепловых установках.

Учитывая, что в процессе термообработки вещественный состав и структура руды также подвергаются непрерывному изменению, в работе ставилась задача связать полученные результаты фазового анализа и минералогических исследований с режимными параметрами обжига и металлургическими свойствами руды.

В ходе исследований проведено две серии опытов. В обеих сериях образцы размером $10 \times 10 \times 20$ мм из сидеритовой руды нагревали в печи Таммана со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ (эта скорость практически соответствовала скорости нагрева сидеритовой руды в шахтных печах) в атмосфере воздуха. Величина выдержки (5 мин до температур нагрева 700°C и 3 мин при более высоких температурах) была необходима для выравнивания температуры по всей массе образцов руды и определялась ее конечной температурой нагрева и теплофизическими свойствами. С целью получения данных о последовательности изменения фазового и минерального составов в образцах руды

при нагреве и фиксировании структуры часть их из первой серии опытов после нагрева до заданной температуры охлаждали в воде. Одну часть образцов руды из второй серии опытов испытывали на прочность в нагретом состоянии при заданной температуре, а другую — после охлаждения на воздухе. Во второй серии опытов также дополнительно исследовали влияние продолжительности выдержки образцов руды при данной температуре на их прочность.

Испытания на прочность проводили на разрывной машине МР–0,5–1,0 и гидравлическом прессе (если прочность образцов превышала 50 МПа). Определяли пористость, фазовый и минеральный составы испытываемых образцов руды.

Усредненный химический состав сидеритовой руды, %, из которой были изготовлены образцы для первой и второй серии опытов, приведен ниже:

Серия опытов	Fe	FeO	CaO	MgO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	ПМПП
Первая	36,92	46,82	0,09	8,22	1,78	4,47	0,10	0,12	38,36
Вторая	34,13	41,47	0,18	13,52	0,96	0,39	0,10	0,09	41,07

Изменение химического состава и уменьшение массы Δm образцов сидеритовой руды в первой серии опытов представлено в табл. 3.4. Изменение химического состава и физических свойств образцов из сидеритовой руды при нагреве во второй серии опытов приведено в табл. 3.5.

Из анализа приведенных данных следует, что значительное уменьшение массы (2,25 и 2,00% соответственно для образцов первой и второй серии опытов), связанное с диссоциацией карбонатов с поверхности образцов, наблюдается при температуре 500 °С. При температуре 600 °С величина Δm для образцов первой и второй серии опытов составляет соответственно 13,07 и 32,92%. Такое различие в уменьшении массы, а следовательно, в степени завершенности процессов декарбонизации можно объяснить следующим. В образцах первой серии опытов в результате их быстрого охлаждения

протекание всех физико-химических процессов прекращается практически мгновенно. В образцах второй серии опытов в результате их более медленного охлаждения по всей массе, а следовательно, и более длительного пребывания в интервале температур от 600 до 500 °С процессы диссоциации карбонатов имеют преимущественное развитие.

При низких температурах нагрева до 500 °С уменьшение массы для образцов первой серии опытов составляет 0,38%, а для образцов второй серии опытов оно равняется нулю. Следовательно, диссоциация карбонатов в образцах руды первой серии опытов начинается при более низких температурах. Это связано с зависимостью температуры начала диссоциации карбонатов от исходного химического состава сидеритовой руды. Так, образцы первой серии опытов характеризует повышенное содержание монооксидов железа (46,82%) и марганца (1,78%), а также пониженное по сравнению с образцами второй серии опытов содержание оксида магния (8,22%). Указанные оксиды входят в состав карбонатов и образуют в зависимости от их соотношения структурные соединения типа сидероплезита или пистомезита. Последние являются основными железосодержащими минералами сидеритовой руды. Разложение сидероплезита совершается в растянутом температурном интервале и зависит от содержания примесей. Характер разложения вытекает из природы кристаллической фазы как твердого раствора [81]. Повышение содержания карбоната железа (FeCO_3) в сидероплезите до 75,50% в первой серии опытов увеличивает упругость его диссоциации и понижает температуру его разложения. Аналогично влияет на температуру начала разложения и повышение до 2,88% содержания в руде карбоната марганца (MnCO_3). Понижение содержания карбоната магния (MgCO_3) до 17,19% также приводит к снижению этой температуры. Содержание карбонатов железа, марганца и магния в образцах руды второй серии опытов равнялось соответственно 66,87, 1,55 и 28,28%. Найденные в настоящей работе данные о температуре начала диссоциации карбонатной руды отличаются от ранее полученных результатов [8].

Изменение химического состава и уменьшение массы Δm образцов сидеритовой руды в первой серии опытов

Темпе- ратура, °C	Содержание, %									Δm, %
	Fe	FeO	CaO	MgO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	ПМПП	
400	37,43	46,38	0,09	8,22	1,78	4,52	0,27	0,09	37,47	0,22
450	36,35	47,25	<0,1	7,89	1,82	3,63	0,13	0,06	37,93	0,38
500	37,50	46,14	<0,1	8,15	1,91	3,54	0,20	0,07	37,35	2,25
550	38,93	39,56	<0,1	8,10	1,91	5,19	0,27	0,09	32,12	5,07
600	48,06	22,20	<0,1	8,90	2,01	5,63	0,27	0,14	13,07	13,08
700	56,33	15,50	<0,1	10,52	2,49	6,17	0,27	0,12	0,28	34,39
800	55,61	9,49	<0,1	11,91	2,89	6,90	0,20	0,10	0,09	35,72
900	55,61	0,39	<0,1	12,12	2,84	5,29	0,27	0,10	0,30	33,47
1000	55,85	0,08	<0,1	12,02	2,86	5,45	0,33	0,06	0,15	33,51
1100	56,42	0,53	<0,1	11,91	2,88	4,59	0,33	0,01	0,04	33,75
1200	56,70	0,33	0,15	12,28	2,96	6,77	0,20	0,01	0,00	33,32
1250	55,56	2,48	<0,1	12,12	2,80	5,89	0,40	0,005	0,00	33,77
1300	56,28	3,65	<0,1	12,45	2,80	5,17	0,27	0,005	0,00	34,10
1350	56,92	6,56	0,12	13,31	2,88	4,47	0,40	0,002	0,00	34,37

Таблица 3.5

**Изменение химического состава и физических свойств
образцов из сидеритовой руды при нагреве
во второй серии опытов**

Темпе- ратура, °C	Содержание, %									Δm, %	Р, МПа	П, %
	Fe	FeO	CaO	MgO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	ПМПП			
200	34,70	43,79	<0,10	13,58	0,93	<0,10	0,07	0,018	41,10	0,00	86,8/78,5	0
400	34,13	43,67	<0,10	13,65	0,90	0,11	0,10	0,012	41,35	0,00	71,6/45,8	0
500	37,91	36,04	0,12	14,98	0,99	0,34	0,16	0,029	33,46	2,00	76,5/52,3	24,6
600	50,93	15,87	0,34	19,32	1,36	0,15	0,13	0,016	7,45	32,92	10,8/7,10	30,1
700	54,42	11,53	<0,10	21,31	1,41	0,14	0,12	0,038	0,44	37,78	10,8/6,6	34,1
800	54,12	1,26	<0,10	20,60	1,41	<0,10	0,09	0,045	0,02	36,81	14,2/7,0	34,5
900	54,13	0,80	0,27	20,90	1,41	0,14	0,10	0,068	0,25	36,78	10,2/5,6	36,0
1000	53,54	0,80	0,25	20,69	1,41	0,11	0,15	0,026	0,09	36,87	10,4/6,0	37,3
1100	54,56	0,80	0,15	21,57	1,41	0,19	0,14	0,032	0,11	37,15	7,3/6,4	34,8
1200	53,84	0,80	0,12	20,63	1,41	0,13	0,12	0,019	0,15	35,24	19,1/8,6	34,1
1250	54,31	0,70	0,18	20,96	1,40	<0,10	0,12	0,003	0,27	37,38	12,7/7,7	33,1
500 ²	39,02	35,45	<0,10	15,38	1,00	0,16	0,10	0,080	31,87	16,93	44,1/24,5	18,2
500 ³	43,27	24,85	<0,10	17,11	1,14	0,13	0,08	0,018	22,66	21,18	22,6/14,7	19,7
600 ¹	53,57	9,47	<0,10	21,62	1,43	0,29	0,19	0,006	0,51	36,55	11,0/6,4	31,0
600 ²	53,71	5,92	<0,10	21,71	1,43	0,11	0,06	0,016	0,20	37,17	7,3/6,6	27,0
600 ³	53,71	0,59	<0,10	21,02	1,40	0,12	0,07	0,012	0,37	36,45	7,2/5,1	28,8

Примечание. 1, 2, 3 – выдержка 10, 20 и 30 минут. Числитель – прочность Р в нагретом состоянии, знаменатель – в холодном; П – пористость

Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению степени диссоциации карбонатов. При температуре 800 °С в образцах первой и второй серии опытов достигается максимальное уменьшение массы, соответствующее минимальным значениям потерь массы при прокаливании (соответственно 0,09 и 0,02%).

Железо в процессе диссоциации карбонатов и последующего окисления из двухвалентной формы переходит в трехвалентную. Следует отметить, что в образцах первой серии опытов, охлаждаемых в воде, с увеличением температуры нагрева свыше 1200 °С наблюдается увеличение содержания двухвалентного железа. Это можно объяснить диссоциацией гематита при повышенных температурах (при температуре 1350 °С содержание монооксида железа в образцах составляет 6,56%). Во второй серии опытов образующийся в процессе диссоциации гематита оксид FeO в результате относительно медленного охлаждения в воздушной среде вновь окисляется до оксида железа Fe₂O₃. В результате содержание FeO в образцах руды при высоких температурах нагрева становится практически равным содержанию его в образцах после разложения карбонатов.

Сидеритовая руда в необожженном состоянии представляет собой очень прочный материал, величина прочности образцов на раздавливание которого превышает 80 МПа. В процессе нагрева происходит разупрочнение кусков руды.

Минералогическими, химическими и рентгеноструктурными анализами обожженных образцов руды, железосодержащая часть которых представлена сидероплезитом, установлено, что основным продуктом диссоциации при обжиге в окислительной среде являются марганец–магнезиовюстит и магномагнетит, которые затем окисляются до марганец-магнезиоферрита и гематита. Оксидные фазы имеют при этом, как правило, удельный объем, приходящийся на один атом железа (или магния), на 35–45% меньший, чем соответствующие карбонаты [107]. Поэтому процесс диссоциации карбонатов связан с уменьшением объема, а следовательно, линейных размеров образцов. В то же время на практике наблюдаемые величины

усадок в интервале температур диссоциации 600–800 °С значительно меньше теоретических значений и не превышают 4–5% (установлено с помощью специально проведенных dilatометрических испытаний) вместо ожидаемых 12–15%. Такое расхождение в величинах линейных усадок образцов можно объяснить увеличением пористости. Значительное уменьшение объема куса и выделение внутри его больших количеств диоксида углерода способствует возникновению напряжений и образованию трещин. Все это приводит к снижению прочности. Уменьшить дефектность макроструктуры можно только с помощью процессов твердофазного спекания, которые в силу низкого температурного интервала разложения карбонатов не получают должного развития.

Подтверждением служат вышеприведенные значения величин прочности на раздавливание образцов руды. Видно, что в интервале температур 500–600 °С наблюдается значительное снижение прочности образцов как в холодном, так и в нагретом состояниях (с 52,3 и 76,5 соответственно до 7,1 и 10,8 МПа). Это снижение прочности происходит вплоть до температур 1200 °С. И только при температурах выше 1200 °С величина прочности образцов возрастает, несмотря на значительный разброс результатов. Упрочнение образцов связано с протеканием процесса рекристаллизации вновь образующейся минеральной фазы [47]. Процесс рекристаллизации сопровождается твердофазным спеканием зерен, на что указывает уменьшение общей пористости образцов с увеличением температуры нагрева.

Величина прочности образцов в нагретом состоянии значительно выше, чем образцов, охлаждаемых на воздухе. По-видимому, скорость охлаждения образцов на воздухе выше оптимальной, что приводит к возникновению термических напряжений, микротрещин и снижению их прочности. Вопросы, связанные с отработкой оптимальных режимов охлаждения нагретой руды в обжиговых агрегатах, ждут своего разрешения. Однако следует отметить, что еще в более ранних исследованиях [47] была установлена возможность повышения прочности обжигаемых образцов при их медленном охлаждении,

когда руда после обжига охлаждалась непосредственно в опытной печи после прекращения подачи теплоносителя.

Увеличение продолжительности выдержки с 20 до 30 мин образцов руды второй серии опытов при температуре 500 °С приводит к снижению прочности как в нагретом (1,96 раза), так и в охлажденном (1,67 раза) состояниях. Выдержка образцов руды при температуре 600 °С более 10 мин нецелесообразна, так как величина прочности образцов в нагретом и холодном состояниях практически не изменяется, а температурный уровень при этом настолько низок, что ожидать увеличения прочности за счет процессов твердофазного спекания не имеет смысла.

Исследование изменений фазового состава и магнитных свойств при различных режимах термообработки проводили на продуктах, полученных в результате обжига двух проб, соответствующих химическому составу образцов из сидеритовой руды первой и второй серии опытов (см. вышеприведенные данные) [106].

Для исследуемых проб проведен фазовый анализ форм магния и марганца. Кроме того, определено количество диоксида углерода, карбонатного железа ($\text{FeO}_{(\text{K})}$), свободного кварца ($\text{SiO}_{2(\text{CB})}$), а также определена намагниченность насыщения (μ). Установлено, что разложение сидероплезита начинается при температурах 500–550 °С, практически полное разложение достигается уже при температуре 700 °С. При этом связанного железа осталось 0,3–0,4%, а диоксида углерода — 0,3–0,6%.

Характеристики проб обожженной при различной температуре сидеритовой руды первой серии опытов (охлаждение образцов в воде) представлены следующими данными (табл. 3.6).

В табл. 3.7 приведены характеристики проб второй серии опытов (охлаждение образцов на воздухе).

Результаты измерения намагниченности насыщения показывают, что увеличение данного параметра исследуемых продуктов начинается при температурах 500–550 °С. Причем в первой серии опытов намагниченность обожженных продуктов возрастает до температуры

700 °С, затем происходит уменьшение ее вплоть до 900–1000 °С, после чего она вновь возрастает (рис. 3.22, кривая 1).

Таблица 3.6

**Характеристика проб первой серии опытов
(охлаждение образцов в воде)**

Номер пробы	Темпера- тура, °С	Содержание, %					μ , $A \cdot m^2 / кг$
		FeO	FeO _(к)	CO ₂	SiO ₂	SiO ₂ (св)	
1	–	46,82	44,1	36,6	4,47	3,5	0,8
2	380–400	46,38	43,8	36,5	4,52	3,5	0,9
3	450	47,25	44,3	36,7	3,63	2,9	0,8
4	500	46,14	43,5	36,6	3,54	2,6	2,0
5	550	39,56	36,0	31,2	5,19	2,9	7,1
6	600	22,20	13,3	11,6	6,17	3,4	31,3
7	700	15,50	0,5	0,6	6,17	4,7	42,9
8	800	9,49	Н.о.	Сл.	6,90	5,2	38,5
9	900	0,39	–	–	5,29	4,0	24,2
10	1000	0,08	–	–	5,45	3,4	25,2
11	1100	0,53	–	Н.о.	4,59	3,0	35,3
12	1200	0,33	–	–	7,77	3,2	41,4
13	1250	2,48	–	–	5,89	1,1	43,9
14	1300	3,65	–	–	5,17	0,6	46,2
15	1350	6,56	–	–	4,47	0,5	49,1

Примечание. Н.о. – не определялось; Сл. – следы

Это можно объяснить тем, что выделяющиеся при разложении сидероплезита оксиды железа, магния, марганца образуют минерал типа магномагнетита. По мере возрастания температуры обжига происходит все большее окисление двухвалентного железа, что приводит к образованию феррита магния, намагниченность у которого в три раза меньше, чем у магнетита теоретического состава. Увеличение намагниченности насыщения при температуре выше 1000 °С связано с образованием магномагнетита, а также маггемита.

Таблица 3.7

**Характеристика проб второй серии опытов
(охлаждение образцов на воздухе)**

Номер пробы	Темпера- тура, °С	Содержание, %					μ , $A \cdot m^2 / кг$
		FeO	FeO _(к)	CO ₂	SiO ₂	SiO _{2 (св)}	
1	—	44,36	43,6	38,5	1,03	0,44	0,7
2	—	1,84	2,8	2,3	1,66	1,10	22,0
3	—	13,30	11,8	10,7	1,96	0,92	18,4
4	—	41,47	40,9	38,4	0,39	Н.о.	0,8
5	500	36,04	33,9	30,0	0,34	—	6,9
6	600	15,87	7,9	6,7	0,15	—	26,8
7	700	11,53	0,4	0,3	0,14	—	32,1
8	800	1,26	Н.о.	0,08	1,10	—	33,2
9	900	0,80	—	Н.о.	0,14	—	35,8
10	1000	0,80	—	—	0,11	—	38,8
11	1100	0,80	—	—	0,19	—	40,7
12	1200	0,80	—	—	0,13	—	39,1
13	1250	0,60	—	—	0,10	—	38,9

Примечание. Сидеритовая руда представлена пробами: 1 – промышленная исходная; 2 – промышленная обожженная; 3 – промышленная обожженная с разгрузки; 4 – исходная; 5–13 – обожженная

Начиная с температуры 1200 °С, происходит постепенное возрастание содержания FeO за счет диссоциации гематита и образования магномагнетита. Наличие маггемита в пробах при обжиге сидероплезита при температурах 1100–1350 °С подтверждается как высокой их намагниченностью, так и тем, что при обжиге этих проб в бескислородной среде при 900 °С происходит уменьшение намагниченности. В этих условиях магнитные свойства теряет только маггемит.

Для продуктов второй серии опытов происходит постепенное возрастание намагниченности насыщения (рис. 3.22, кривая 2). Это вызвано тем, что на процессы, происходящие в данном случае, влияют не только обжиг, но и охлаждение. Кроме того, сидеритовая руда во второй серии опытов по сравнению с первой содержит большее

количество оксида магния. А это приводит в основном к образованию магнезиоферрита.

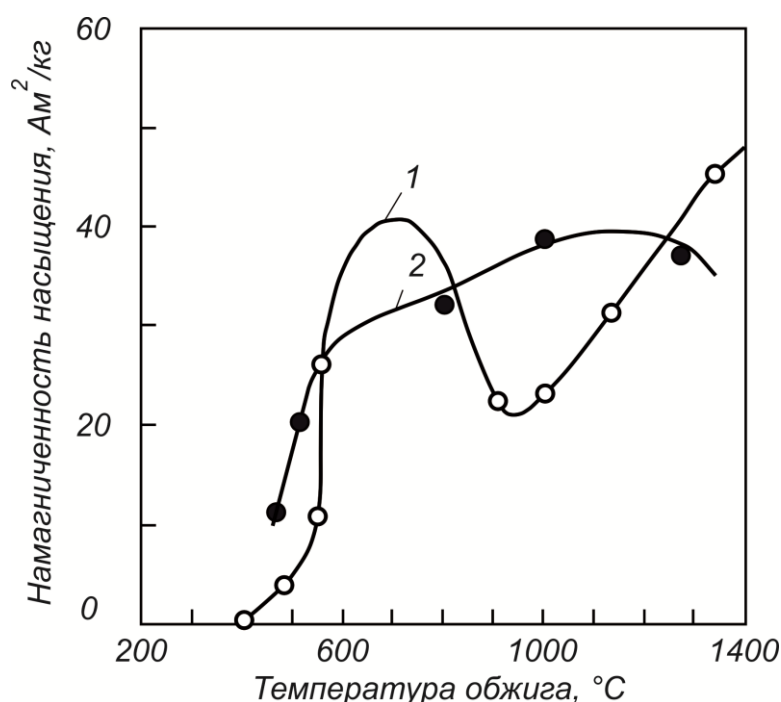


Рис. 3.22. Изменение намагниченности насыщения обожженной сидеритовой руды в зависимости от температуры обжига:
1 — охлаждение в воде; 2 — охлаждение на воздухе

Для изучения состава исследуемых продуктов обжига были использованы методы фазового анализа не только продуктов окускования, но и железистых карбонатов, а также определен свободный кварц. Это позволило рассчитать количество свободных оксидов магния и марганца, а также связанных с сидероплезитом, магномагнетитом, ферритами и труднорастворимыми силикатами.

Результаты фазового химического анализа, приведенные на рис. 3.23 и 3.24, показывают, что в опытах с резким охлаждением с повышением температуры обжига от 550 до 900–1000 °С возрастет количество оксидов магния и марганца, связанных с ферритами и магномагнетитом.

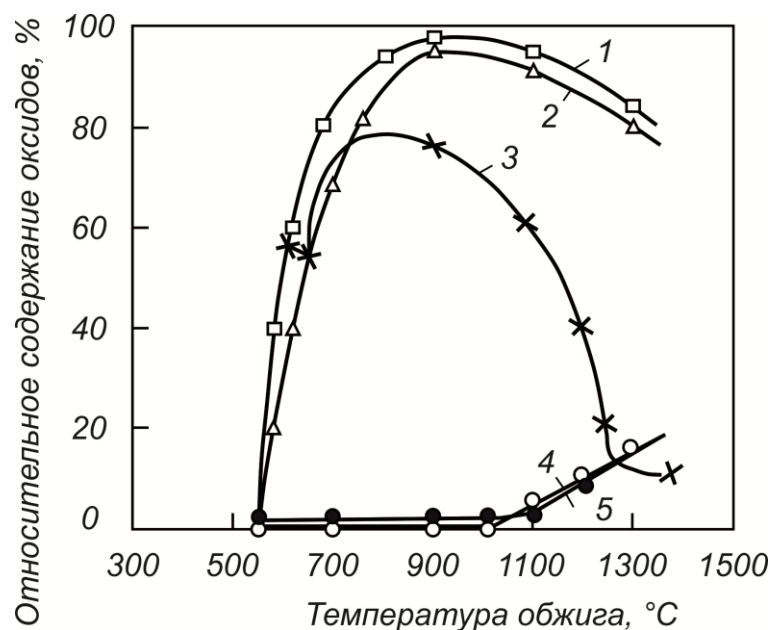


Рис. 3.23. Зависимость относительного содержания форм распределения оксидов от температуры обжига (охлаждение в воде):
 1, 2 – изменение содержания оксидов марганца и магния, связанных с ферритами и магномагнетитом; 3 – изменение содержания кварца;
 4, 5 – изменение содержания оксидов марганца и магния, связанных с труднорастворимыми силикатами

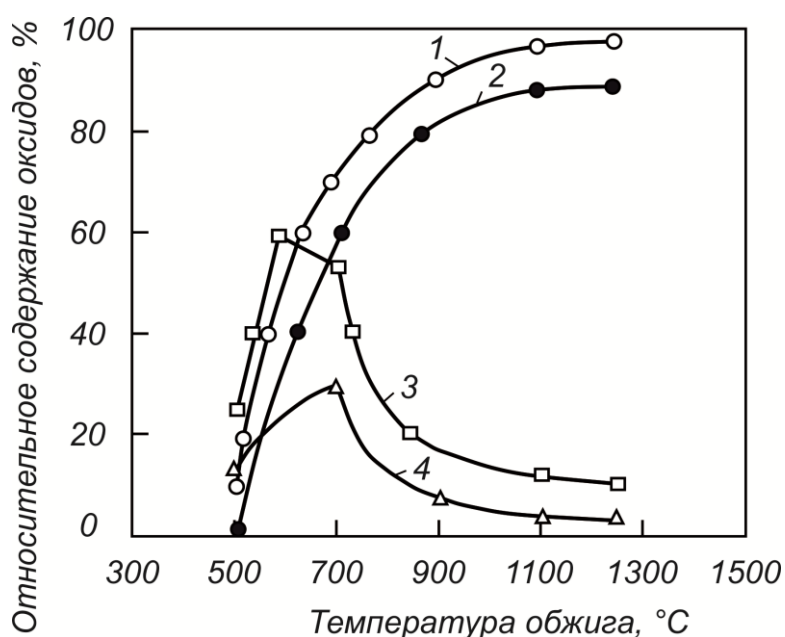


Рис. 3.24. Зависимость относительного содержания форм распределения оксидов от температуры обжига (охлаждение на воздухе):
 1, 2 – изменение содержания оксидов марганца и магния, связанных с ферритами и магномагнетитом; 3, 4 – изменение содержания свободных оксидов магния и марганца

При повышении температуры от 1000 до 1350 °С уменьшается количество этих форм (рис. 3.23, кривые 1, 2). При этом одновременно происходит появление труднорастворимых магний и марганец содержащих силикатов (рис. 3.23, кривые 3, 4). Кроме того, начиная с температуры 1000 °С, уменьшается количество свободного кварца, что свидетельствует о его взаимодействии с оксидами магния, марганца, железа с образованием труднорастворимых силикатов (рис. 3.23, кривая 5).

В опытах с медленным охлаждением при повышении температуры обжига с 500 до 1000 °С возрастет количество оксидов магния и марганца, связанных с ферритами и магномагнетитом. Дальнейшее повышение температуры обжига не приводит к изменению содержания этих форм (рис. 3.24, кривые 1, 2). Одновременно, начиная с температуры 600–700 °С и до 1000 °С, происходит уменьшение количества свободных оксидов магния и марганца, дальнейшее увеличение температуры обжига практически не влияет на содержание этих оксидов (рис. 3.24, кривые 3, 4).

По данным рентгеноструктурного анализа в продуктах обжига, полученных при 700–800 °С в опытах с резким охлаждением и при 500–800 °С с медленным охлаждением обнаружен вюстит. Количественное определение вюстита в исследуемых продуктах по известной методике фазового анализа невозможно [108] из-за повышенной растворимости, вызванной несовершенством его кристаллической структуры.

При исследовании промышленных проб обнаружено, что проба 2 является продуктом более полного обжига, содержание диоксида углерода в ней составляет 2,3% (в исходной — 38,5%). В пробе 3 содержание диоксида углерода составляет 10,7%. В той и другой пробах есть минерал типа магномагнетита. Труднорастворимых силикатов в этих пробах не обнаружено,

В целях более глубокого изучения процессов, происходящих при обжиге сидероплезита, были проведены исследования электрохимического поведения проб с использованием угольного пастового

электроактивного электрода (УПЭЭ). По электрохимическому поведению продуктов обжига можно судить о наличии магнетита, но невозможно определить, является ли он свободным или входит в состав магномагнетита, так как форма поляризационных кривых в том и в другом случае имеет одинаковый вид и отличается только интенсивностью катодных токов. Отсутствие характерных сигналов на поляризационных кривых магнезиоферрита не позволяет надежно проследить его образование. Катодные токи на поляризационных кривых образцов с температурой обжига от 500 до 800 °С указывают на присутствие магнетита. При этом зависимость величины максимального катодного тока (I_{\max}) от температуры обжига имеет вид, представленный на рис. 3.25.

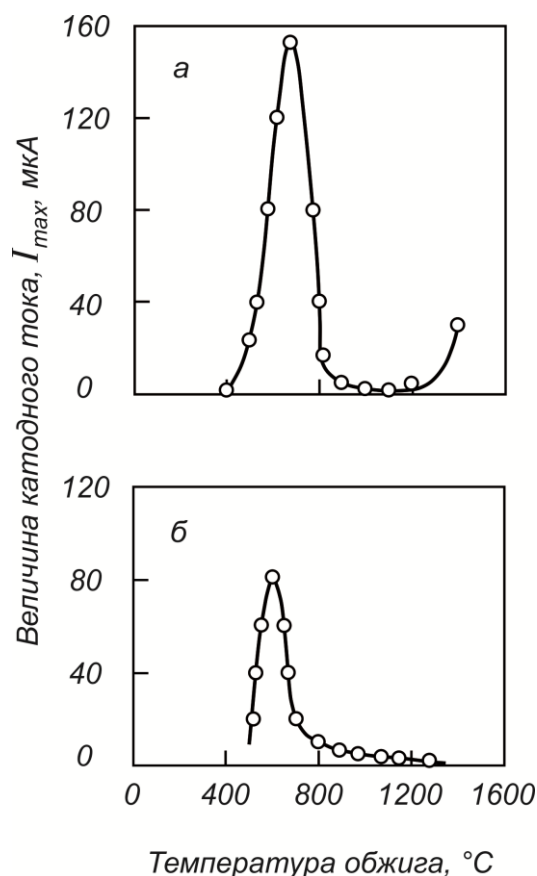


Рис. 3.25. Зависимость величины максимального катодного тока от температуры обжига:

- а – первая серия опытов (охлаждение в воде);
- б – вторая серия опытов (охлаждение на воздухе)

В опытах с резким охлаждением в образцах, полученных при температурах обжига от 900 до 1100 °С, магнетита не обнаружено. Однако при дальнейшем повышении температуры обжига вновь происходит увеличение катодного потока, что указывает на появление в продуктах обжига магнетита (рис. 3.25, а). В опытах с медленным охлаждением в образцах, полученных при температурах обжига от 900 до 1250 °С, магнетита не обнаружено (рис. 3.25, б). Исследование электрохимического поведения продуктов обжига подтверждает образование магнетита в том же интервале температур, что и по данным фазового анализа.

Изучение минерального состава образцов сидеритовой руды показало, что железосодержащая часть сидеритовой руды первой серии опытов представлена минералом сидероплезитом (содержание FeCO_3 более 70%), а второй — минералом пистомезитом (содержание FeCO_3 менее 65%). Сидеритовая руда первой и второй серии опытов содержала примесь марганца (соответственно 1,78 и 0,96% MnO). Кроме того, сидеритовая руда первой серии опытов содержала более 4% свободного кварца в виде включений в карбонате, тогда как руда второй серии опытов практически не имела кварца. Минеральный состав обожженной сидеритовой руды первой (числитель) и второй (знаменатель) серий опытов приведен в табл. 3.8. Оптически в образцах наблюдались две рудные фазы: магномагнетит и гематит. По данным фазового анализа сделан расчет количества магномагнетита (в первой серии опытов) и магнезиоферрита (во второй серии опытов). Количество маггемита дано на основании данных фазового анализа по исследованию магнитных свойств минералов. Условия охлаждения образцов первой серии опытов (закалка в воде) дают возможность наблюдать конечные продукты, образовавшиеся при достижении максимальной для данного опыта температуры.

Температура обжига 400–550 °С.

Изменения в структуре образцов носят в основном внешний характер: возникает большое количество тонких пор в результате диссоциации карбонатов, составляющих сидеритовую руду.

Таблица 3.8

**Минеральный состав обожженной сидеритовой руды первой (числитель)
и второй (знаменатель) серий опытов**

Минеральная фаза	Содержание, %, минеральной фазы при температуре обжига, °С												
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1250	1300	1350		
Карбонат	$\frac{75,2}{78,0}$	$\frac{28,7}{17,2}$	$\frac{1,4}{0,9}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Магнетит	$\frac{9,7}{—}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Магномагнетит	—	$\frac{47,7}{—}$	$\frac{76,6}{—}$	$\frac{76,6}{—}$	—	—	—	—	$\frac{64,6}{—}$	$\frac{67,1}{—}$	$\frac{74,6}{—}$	—	—
Магнезиоферрит	$\frac{—}{8,5}$	$\frac{—}{49,0}$	$\frac{—}{68,5}$	$\frac{—}{86,5}$	$\frac{65,0}{95,1}$	$\frac{63,8}{95,7}$	$\frac{65,9}{97,8}$	$\frac{62,5}{97,0}$	$\frac{—}{96,8}$	—	—	—	—
Гематит	$\frac{5,0}{8,3}$	$\frac{9,4}{18,5}$	$\frac{5,7}{12,6}$	$\frac{10,9}{7,7}$	$\frac{28,1}{1,2}$	$\frac{27,0}{0,9}$	$\frac{18,6}{—}$	$\frac{9,5}{—}$	$\frac{8,8}{—}$	$\frac{8,0}{—}$	$\frac{5,5}{—}$	—	—
Маггемит	—	—	—	—	—	$\frac{1,4}{—}$	$\frac{10,0}{—}$	$\frac{19,0}{—}$	$\frac{18,0}{—}$	$\frac{17,0}{—}$	$\frac{12,0}{—}$	—	—
Свободный монооксид железа (FeO)	$\frac{1,1}{0,4}$	$\frac{0,2}{2,5}$	$\frac{6,8}{5,6}$	$\frac{3,1}{—}$	$\frac{0,4}{—}$	—	—	—	—	—	—	—	—
Свободный оксид магния	$\frac{1,0}{4,1}$	$\frac{1,6}{12,6}$	$\frac{0,7}{12,5}$	$\frac{0,6}{5,5}$	$\frac{0,3}{4,1}$	$\frac{0,1}{3,3}$	$\frac{0,2}{3,0}$	$\frac{0,4}{3,2}$	$\frac{0,2}{2,6}$	$\frac{0,2}{—}$	$\frac{0,1}{—}$	—	—
Свободный кварц	$\frac{2,9}{—}$	$\frac{3,4}{—}$	$\frac{4,1}{—}$	$\frac{5,2}{—}$	$\frac{4,0}{—}$	$\frac{3,4}{—}$	$\frac{3,0}{—}$	$\frac{3,2}{—}$	$\frac{1,1}{—}$	$\frac{0,6}{—}$	$\frac{0,5}{—}$	—	—
Силикаты железа и магния типа оливина	$\frac{3,5}{—}$	$\frac{6,1}{—}$	$\frac{5,1}{—}$	$\frac{3,3}{—}$	$\frac{2,0}{—}$	$\frac{2,3}{—}$	$\frac{1,7}{—}$	$\frac{3,0}{—}$	$\frac{3,3}{—}$	$\frac{1,0}{—}$	$\frac{0,5}{—}$	—	—
Труднорастворимые силикаты	—	—	—	—	—	—	$\frac{1,3}{—}$	$\frac{3,0}{—}$	$\frac{4,6}{—}$	$\frac{6,4}{—}$	$\frac{6,9}{—}$	—	—

Образование мелких пор отмечается при температуре обжига 450 °С, когда они представляют собой отдельные поры, не сообщающиеся между собой. По мере развития процесса диссоциации происходит объединение отдельных пор в микротрещины. Расположение трещин свидетельствует о том, что разложение карбонатов первоначально происходит по контурам зерен, плоскостям спайности. Процесс диссоциации сопровождается изменением химического состава исходной минеральной фазы сидероплезита. Как установлено фазовым анализом для данной серии опытов, когда образцы после обжига при 500–550 °С охлаждались в воде, первой зарождающейся минеральной фазой является магнетит, расположенный по контурам зерен и частично появляющийся внутри отдельных зерен.

Температура обжига 600–800 °С.

С повышением температуры до 600 °С процесс диссоциации получает все большее развитие. Лишь небольшие участки внутри зерен сохраняют исходную структуру. Замещение исходного вещества продуктами обжига идет от периферии к центру отдельных зерен. Продукт обжига — магномагнетит-минерал переменного состава, где магний и марганец изоморфно замещают железо. Текстура образцов приобретает тонкодисперсное строение. При достижении температуры обжига 700 °С процесс разложения сидероплезита практически завершается с образованием новой минеральной фазы. О последовательности образования фаз через диссоциацию сидероплезита на отдельные оксиды (FeO, MnO, MgO), окисление монооксида железа до гематита и образование новой минеральной фазы — магнезиоферрита — свидетельствует наличие свободных оксидов железа, магния и марганца. В образцах постоянно увеличивается количество гематита. Начиная с температуры 800 °С, отмечается взаимодействие кварца с оксидами железа, магния с образованием минералов типа магнезиально-железистого оливина. Это подтверждается данными фазового анализа. Следует отметить, что основное количество шлаковой массы образуется по трещинам. Строение ее стекловатое или скрытокристаллическое.

Температура обжига 900–1000 °С.

В обожженных при температуре 900 °С образцах сидеритовой руды железосодержащий минерал представлен магнезиоферритом с ферритами марганца. Несвязанная часть железа окислилась до гематита, отдельные зерна которого отчетливо видны под микроскопом в виде отдельных белых пятен. Начиная с температуры 1000 °С, фазовым анализом установлено появление маггемита. Продолжается процесс шлакообразования. Шлаковая масса заполняет все больше трещин и межзерновые промежутки. На контактах зерен свободного кварца и рудного вещества образуются каемки тонкодисперсного строения. По данным фазового анализа при температуре 1100 °С начинают образовываться труднорастворимые силикаты.

Температура обжига 1200–1300 °С.

При температуре 1200–1250 °С и выше по данным фазового и электрохимического анализов в образцах вновь отмечается появление магномагнетита. Повышается количество маггемита, он отмечается и оптически. Содержание гематита постепенно уменьшается. Изменение количественных соотношений указанных двух минеральных фаз (маггемита и гематита) свидетельствует о протекании процесса диссоциации гематита при достижении температуры 1200 °С и выше. Полнее протекает процесс рекристаллизации, зерна магномагнетита укрупняются, а это приводит к появлению трещиноватой структуры образцов. Зерна магномагнетита приобретают остроугольную форму. В шлаковой массе образуется все больше труднорастворимого силиката, замещающего собой минерал типа оливина. По данным фазового анализа — это силикат магнезиально-железистого состава, близкий к пироксену.

Процесс шлакообразования на основе свободного кварца и железорудных минеральных составляющих заканчивается при температуре обжига 1350 °С, о чем свидетельствует полное отсутствие свободного кварца. Наступает окисление образцов, на которое указывает образование на отдельных участках микроструктуры, характерной для агломерата. Рудные зерна сцементированы шлаковой связкой.

Структура образцов приобретает кристаллически-зернистое строение.

Структура образцов сидеритовой руды второй серии опытов, когда охлаждение проводилось на воздухе, характеризовалась менее сложным составом. При обжиге в интервале температур 500–700 °С происходит замещение пистомезита (исходной железорудной составляющей) магнезиоферритом. В этом же интервале температур обжига, наряду с процессом диссоциации карбонатов протекают окислительные процессы, о чем свидетельствует снижение содержания свободного монооксида железа и, наоборот, увеличение количества гематита.

С завершением стадии разложения карбонатов создаются благоприятные условия для ускорения процесса образования магнезиоферрита, составляющего около 70% всех минеральных фаз. При температуре обжига 1000 °С и выше структура образцов обожженной руды представлена в основном магнезиоферритом, полностью исчезает гематит (он пошел на образование магнезиоферрита). Лишь в небольших количествах (около 3%) отмечается свободный оксид магния.

Из-за сравнительно низкой (1250 °С) температуры обжига образцы сидеритовой руды не приобретают кристаллически-зернистой структуры. При этих температурах не отмечается перекристаллизации вновь образующегося в процессе обжига вещества.

Рентгеноструктурный анализ на установке ДРОН–2 обожженных сидеритовых образцов показал, что кристаллическая решетка продуктов обжига несовершенна из-за слабой раскристаллизации вещества. Исследования обожженных образцов на микроанализаторе MS–46 «Самеса» подтверждают, что в процессе обжига в образцах первой серии опытов происходит перераспределение элементов: в шлаковую массу мигрируют частично железо, магний и марганец. Эти же элементы обнаружены в тонкодисперсной каемке вокруг зерен кварца.

3.7. Кинетические исследования процесса декарбонизации сидероплезитов

Кинетику диссоциации порошкообразных (крупность 0–0,074 мм) и кусковых (12 × 12 × 12 мм) сидероплезитов исследовали на венгерском дериватографе ОД–102 с увеличенной мощностью блока питания, позволяющего довести максимальную температуру нагрева до 1220 °С. Опыты проводили в различных газовых средах (гелий, диоксид углерода, воздух), состав которых контролировали путем отбора проб из печного пространства. Скорость фильтрации газа составляла 2 см/с.

Испытания порошков вели по стандартной методике в платиновых тиглях. Эталонным веществом при съемке дифференциально-термических кривых служил Al_2O_3 .

Для дериватографических исследований кусковых образцов на их торцевой поверхности сверлили отверстия диаметром 6 мм и глубиной 6 мм для спая рабочей термопары. В качестве эталона использовали образец, предварительно обожженный до 1200 °С.

Ранее отмечалось, что кинетика диссоциации дисперсных сидеритов изучалась рядом исследователей. Имеются также данные по изотермическому разложению бакальской сидеритовой руды в атмосфере диоксида углерода. Однако диссоциация кусковых материалов в промышленных обжиговых печах протекает при непрерывном повышении температуры и при изменяющемся составе газовой фазы. Поэтому представлял большой практический интерес исследовать процесс диссоциации сидероплезита в неизотермических условиях и в различных газовых средах.

Порошок получали дроблением кусковых среднезернистых сидероплезитов серого цвета с включениями светлого сидероплезита до крупности (–0,05 мм). Химический состав средней пробы был следующим, мас. %: 33,98 Fe, 40,60 FeO; 3,47 Fe_2O_3 ; 1,27 CaO; 8,94 SiO_2 ; 1,30 Al_2O_3 ; 9,32 MgO; 1,39 MnO; 0,31 $S_{общ}$, 33,24 ПМПП.

Рудная часть была представлена непрерывным рядом изоморф-

ных смесей $(\text{Fe,Mg})\text{CO}_3$. Для того чтобы исключить влияние асимметрии теплового поля в образце при протекании эндотермической реакции, исследуемый порошок смешивали с инертным материалом (Al_2O_3) в массовом соотношении 1:1.

Типичные зависимости степени и скорости диссоциации от температуры, полученные по дериватограммам, снятыми в гелии, на воздухе и в атмосфере углекислого газа, показаны на рис. 3.26–3.28. Установлено, что диссоциация минерала описывается единой дифференциально-термографической кривой без разделения температурных интервалов разложения карбонатов Fe и Mg. Температуры начала и окончания реакции при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ меняются в зависимости от состава газовой среды:

Атмосфера	Температура начала диссоциации, $^\circ\text{C}$	Температура окончания диссоциации, $^\circ\text{C}$
He	360	60
Воздух	450	630
CO_2	450	620

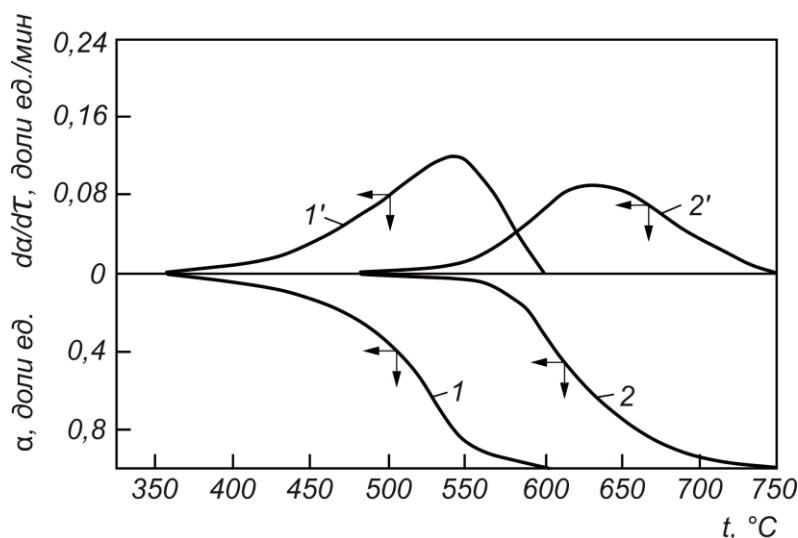


Рис. 3.26. Зависимость степени разложения $\alpha(1, 2)$ и скорости изменения степени разложения $d\alpha/d\tau(1', 2')$ от температуры в атмосфере гелия при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$:

1, 1' — для сидероплезитового порошка; 2, 2' — для кускового сидероплезита

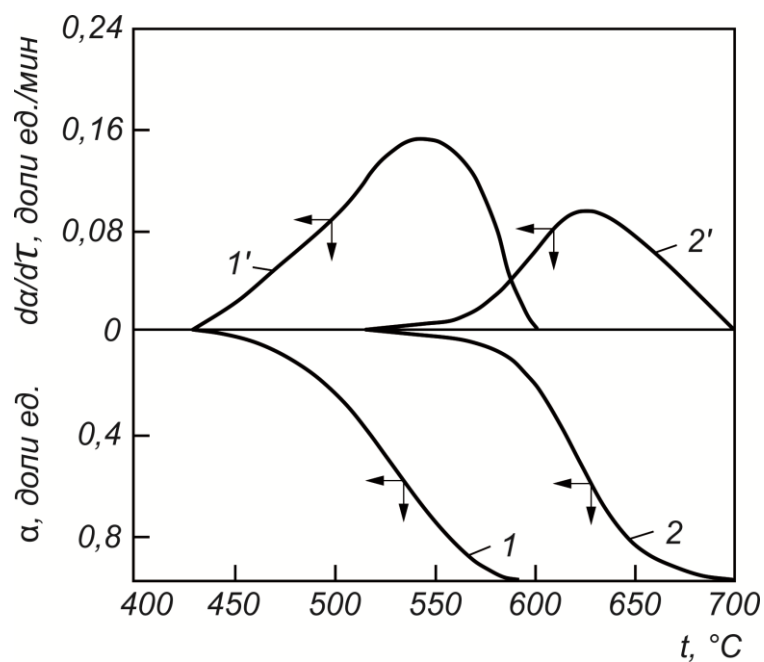


Рис. 3.27. Зависимость степени разложения $\alpha(1, 2)$ и скорости изменения степени разложения $d\alpha/d\tau(1', 2')$ от температуры в атмосфере CO_2 при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$:
1, 1' – для сидероплезитового порошка; 2, 2' – для кускового сидероплезита

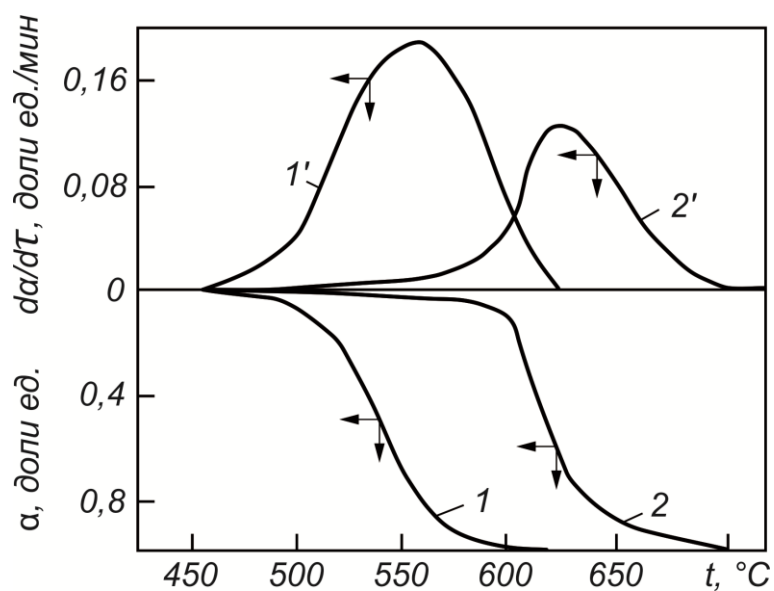


Рис. 3.28. Зависимость степени разложения $\alpha(1, 2)$ и скорости изменения степени разложения $d\alpha/d\tau(1', 2')$ от температуры в атмосфере воздуха при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$:
1, 1' – для сидероплезитового порошка; 2, 2' – для кускового сидероплезита

Наименьшая термическая устойчивость отмечена в нейтральной среде, как и для польских сидеритов [72]. Однако, разложение на воздухе и в CO_2 протекает в одном и том же температурном интервале, хотя в работе [72] отмечено более раннее начало процесса в воздушной атмосфере. В данных опытах мелкодисперсный порошок (0–0,05 мм) затруднял газообмен между внутренней зоной навески и ядром газового потока. В результате даже при воздушном газовом потоке вблизи поверхности большей части зерен атмосфера была обогащена продуктом реакции — углекислым газом. В польских исследованиях крупность материала составляла 0,8–1,0 мм, что обеспечивало своевременный вынос CO_2 с поверхности диссоциирующих частиц.

Для выяснения механизма процесса и получения кинетических параметров разложения при неизотермическом нагреве был применен комплексный метод, основанный на допущении, что неизотермическую реакцию в бесконечно малом промежутке времени можно рассматривать как изотермическую. В этом случае обобщенное кинетическое уравнение для бесконечно малого промежутка времени имеет следующий вид [74]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp(-E/RT) f(\alpha), \quad (3.92)$$

где α — степень протекания процесса, доли ед.; τ — время, мин; T — абсолютная температура, К; E — энергия активации, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная, кДж/(кг К); $f(\alpha)$ — функция от степени превращения, вид которой определяется механизмом протекания процесса.

Интегрируя выражение (3.92) при постоянной скорости нагрева $a = dT/d\tau$, получим:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{a} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (3.93)$$

Обозначив $\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha)$, а $\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = P(T)$,

запишем соотношение (3.93) следующим образом:

$$g(\alpha) = \frac{A}{a} P(T). \quad (3.94)$$

Интегрируя $P(T)$ по частям, преобразуем (3.94) к виду:

$$g(\alpha) = \frac{A}{a} \frac{E}{R} P^1(T), \quad (3.95)$$

где
$$P^1(T) = E_o\left(\frac{E}{RT}\right) - E_o\left(\frac{E}{RT_o}\right) - \left[-E_i\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] + \left[-E_i\left(-\frac{E}{RT_o}\right)\right], \quad (3.96)$$

где E_o и $(-E_i)$ — интегральные показательные функции, значения которых табулированы в справочнике [75].

Логарифмируя выражение (3.95), получим:

$$\lg g(\alpha) = \lg A - \lg a + \lg E/R + \lg P^1(T). \quad (3.97)$$

При значениях $E \geq 84$ кДж/моль $\lg P^1(T)$ пропорционален величине $1/T$ и уравнение (3.97) запишется в виде:

$$\lg g(\alpha) = \lg A - \lg a + \lg E/R + K_o 1/T, \quad (3.98)$$

где K_o — коэффициент пропорциональности.

Если при различных допущениях о механизме процесса диссоциации получить вид функции $g(\alpha)$, то в случае соответствия эксперимента и сделанных допущений должна соблюдаться линейная связь в координатах « $\lg g(\alpha), 1/T$ ».

Однако использование соотношения (3.98) возможно при $E > 84$ кДж/моль. Для предварительной оценки величины энергии активации воспользуемся методом Фримена и Кэрла [74], согласно

которому для большинства твердофазных процессов выполняется соотношение:

$$\frac{E/2,3R \Delta 1/T}{\Delta \lg W_z} = -\Pi + \frac{\Delta \lg(dW/d\tau)}{\Delta \lg W_z}, \quad (3.99)$$

где $W_z = W_c - W$; W_c — максимальная потеря массы при диссоциации; W — потеря массы во времени τ ; Π — кажущийся порядок реакции.

Чтобы воспользоваться соотношением (3.99) термографическую и дифференциально-термографические кривые разбивают на несколько (8–10) участков. Для каждого из них по конечным и начальным значениям температуры, потери массы и скорости потери массы определяют величины $\Delta 1/T$, $\Delta \lg W_z$, $\Delta \lg\left(\frac{dW}{d\tau}\right)$ и строят зависимость

в координатах « $\Delta 1/T / \Delta \lg W_z$, $\frac{\Delta \lg\left(\frac{dW}{d\tau}\right)}{\Delta \lg W_z}$ », которая, судя по соотношению (3.99), должна быть линейной. По тангенсу угла наклона определяют величину энергии активации, а по отрезку, отсекаемому на оси $\Delta \lg\left(\frac{dW}{d\tau}\right) / \Delta \lg W_z - \Pi$. Обработка экспериментальных данных показала, что для диссоциации во всех используемых атмосферах зависимо-

сти в координатах « $\Delta 1/T / \Delta \lg W_z$, $\frac{\Delta \lg\left(\frac{dW}{d\tau}\right)}{\Delta \lg W_z}$ » близки к линейным.

Параметры E и Π в пределах ошибок эксперимента не отличаются и соответственно равны 125 кДж/моль и 0,5.

Независимость энергии активации от вида применяемой атмосферы и близкое ее значение к полученной в работе [72] для непосредственно реакции диссоциации ($E = 130–140$ кДж/моль) свидетельствует, что во всех случаях лимитирующей стадией является кристалло-химическое превращение при перестройке решетки карбоната в вюстит. Последующая реакция окисления FeO до Fe_2O_3 протекает быстро и не оказывает каталитического влияния на декарбонизацию.

Эти выводы подтверждаются также анализом соотношения (3.98). Проверка его выполнимости для различных функций $g(\alpha)$ показана на рис. 3.29–3.31. Допущения, положенные в основу их вывода и соответствующий вид функциональной связи между степенью диссоциации и временем приведены в табл. 3.9, составленной в соответствии с данными работы [74].

Таблица 3.9

**Модельные кинетические уравнения
топохимических реакций с газообразным реагентом**

Вид уравнения	Характеристика модели
$D_1 = \alpha^2$	Лимитирующим звеном является диффузия реагента через слой продукта, имеющего форму пластины
$D_2 = (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	Лимитирующим звеном является диффузия реагента через слой продукта, имеющего форму цилиндра
$D_3 = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	Лимитирующим звеном является диффузия реагента на участках шаровой поверхности, величина которых значительно меньше общей поверхности шара
$D_4 = (1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}$	Лимитирующим звеном является диффузия реагента через слой продукта, имеющего форму шара
$F_1 = -\ln(1 - \alpha)$	Лимитирующим звеном является процесс образования и роста зародышей новой фазы. Имеет место возникновение ядра, размер их не меняется
$A_2 = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	Лимитирующим звеном является процесс образования и роста зародышей новой фазы. Учитывается захват растущими ядрами потенциальных центров зародышеобразования. Уравнение Аврами.
$A_3 = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	Лимитирующим звеном является процесс образования и роста зародышей новой фазы. Учитывается захват растущими ядрами потенциальных центров зародышеобразования. Величина их зависит от формы зародышей. Уравнение Аврами.

Вид уравнения	Характеристика модели
$R_2 = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	Лимитирующим звеном является процесс образования и роста зародышей новой фазы на границе со старой. Число зародышей постоянно. Ядра не перекрывают друг друга и не захватывают потенциальные центры зародышеобразования. Реакционная поверхность цилиндрическая.
$R_3 = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	Лимитирующим звеном является процесс образования и роста зародышей новой фазы на границе со старой. Ядра не перекрывают друг друга и не захватывают потенциальные центры зародышеобразования. Реакционная поверхность сферическая.

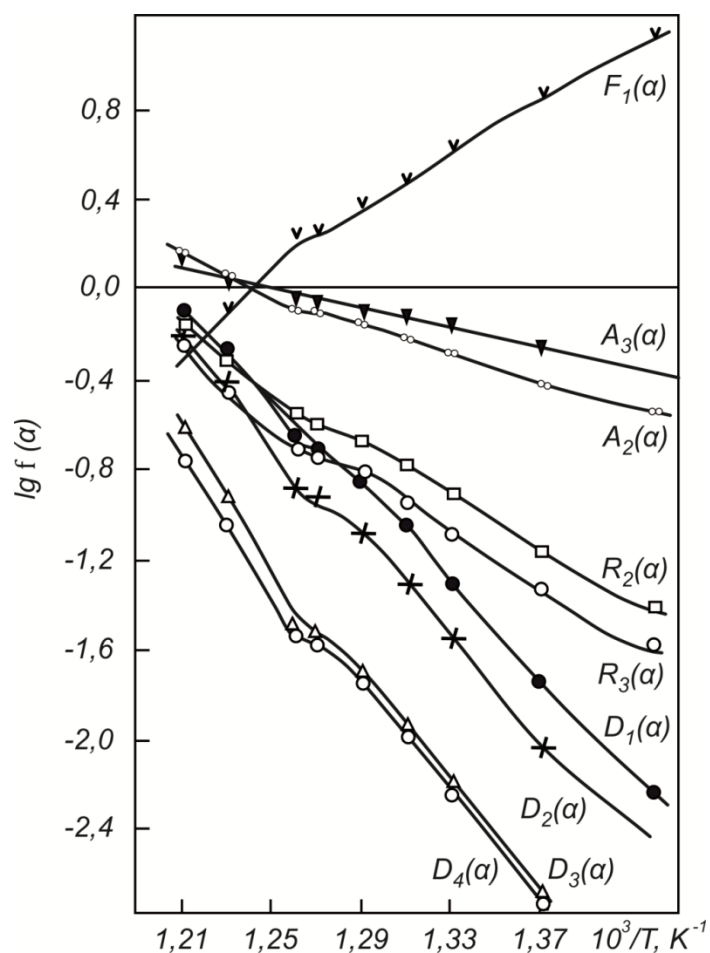


Рис. 3.29. Зависимость степени разложения сидероплезитового порошка в атмосфере гелия от температуры для различных видов функций $g(\alpha)$, приведенных в табл. 3.9

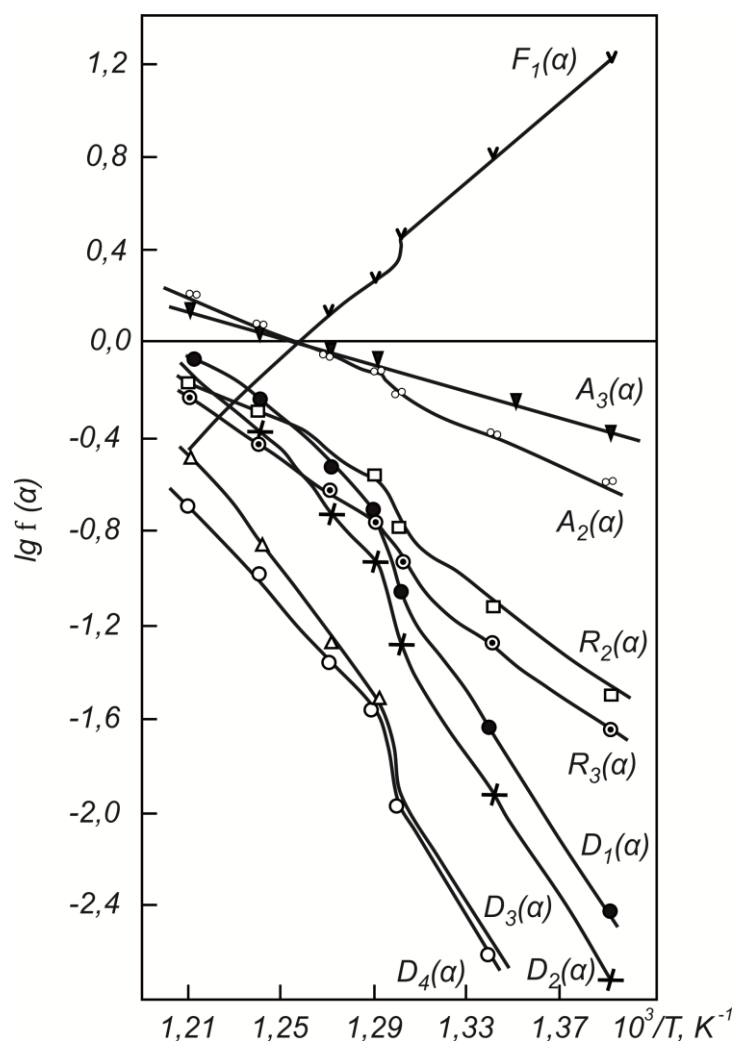


Рис. 3.30. Зависимость степени разложения сидероплезитового порошка в атмосфере CO_2 от температуры для различных видов функций $g(\alpha)$, приведенных в табл. 3.9

Из рис. 3.29–3.31 видно, что линейная связь между « $\lg g(\alpha)$ и $1/T$ » для всех атмосфер точно соблюдается только в том случае, когда

$$g(\alpha) = A_3 = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}. \quad (3.100)$$

Соотношение (3.100) получено авторами из предположения, что процессом, определяющим скорость реакции на межфазной границе твердых реагента и продукта реакции, является непосредственно кристаллохимический акт, заключающийся в случайном образовании

зародышей. Причем новая фаза формируется не только за счет появления зародышей одинакового размера, но и роста имеющихся. Последние, разрастаясь, захватывают потенциальные центры зародышеобразования, тем самым снижая скорость процесса по мере увеличения количества продукта диссоциации.

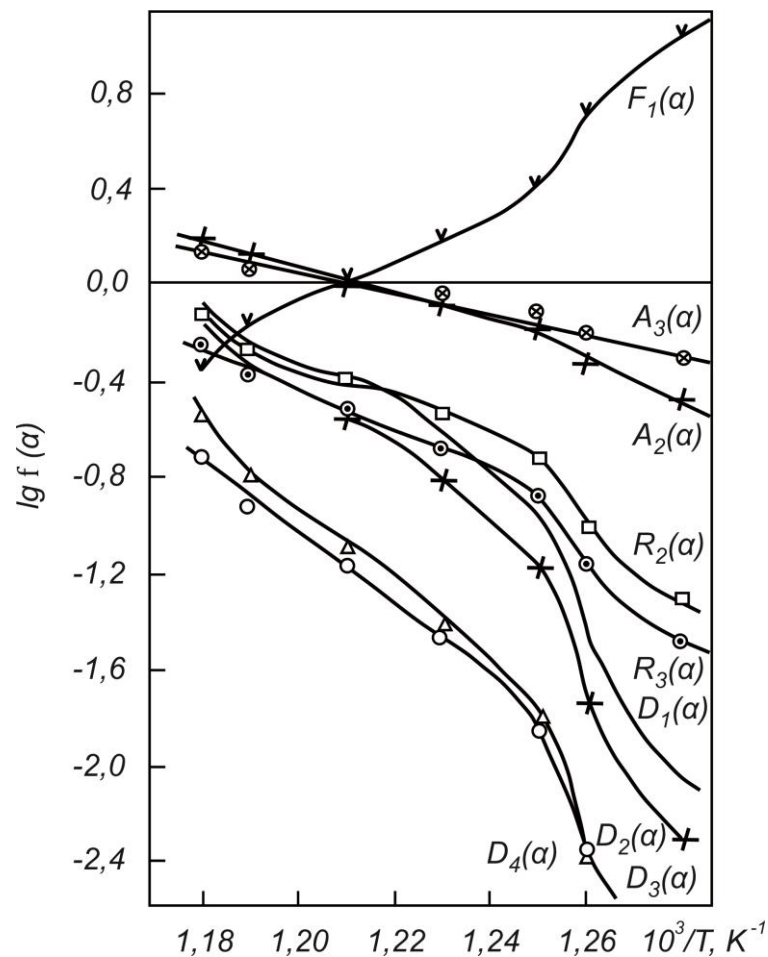


Рис. 3.31. Зависимость степени разложения сидероплезитового порошка в атмосфере воздуха от температуры для различных видов функций $g(\alpha)$, приведенных в табл. 3.9

Из изложенного очевидно, что связь степени диссоциации порошка сидероплезита со временем и температурой в неизотермическом режиме нагрева описывается уравнением (3.94) при $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$. Для практического использования формулы (3.94) необходимо помимо величины E знать параметр A .

Его нетрудно найти, используя соотношение (3.97), строя по экспериментальным данным зависимость в координатах « $1/3 \lg [-\ln(1-\alpha)]$, $\lg P^1(T)$ » и определяя отрезок, отсекаемый на оси $1/3 \lg [-\ln(1-\alpha)]$ (b), равный

$$b = \lg A - \lg a + \lg E / P. \quad (3.101)$$

Для уточнения значения энергии активации, определенной ранее по уравнению Фримена – Кэррола, рассмотрим уравнение (3.97). Из него следует, что $\lg A_3(\alpha)$ пропорционален $\lg P^1(T)$, а тангенс угла наклона соответствующей прямой должен быть равен единице. Это условие выполняется при определенном значении энергии активации. Для гелия, углекислого газа и воздуха соответственно найдены значения $E = 42; 42; 63$ кДж/моль. Зная величину энергии активации и скорости нагрева (14,5–17,0 °С/мин), используемой в опыте, находим из уравнения (3.101) параметр A .

Кинетические уравнения диссоциации порошков бакальских сидероплезитов, разбавленных инертным веществом в массовом соотношении 1:1 в различных газовых атмосферах, приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10

***Кинетические уравнения диссоциации порошков
бакальских сидероплезитов в различных газовых средах***

Газовая среда	Уравнение
Гелий	$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = \frac{0,5}{w_i} 10^6 P'(T),$ <p>где $P'(T) = -0,5 \cdot 10^{-5} + E_o(x) - [-E_i(-x)]$ для $x = \frac{5035}{T}$</p>
Углекислый газ	$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = \frac{0,6}{w_i} 10^6 P'(T),$ <p>где $P'(T) = -0,131 \cdot 10^{-4} + E_o(x) - [-E_i(-x)]$ для $x = \frac{5035}{T}$</p>

Газовая среда	Уравнение
Воздух	$g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = \frac{1,6}{w_i} 10^7 P'(T),$ <p>где $P'(T) = -0,01 \cdot 10^{-5} + E_o(x) - [-E_i(-x)]$ для $x = \frac{7553}{T}$</p>

Здесь α — степень диссоциации, доли ед.; w_i — скорость нагрева, °С/мин; T — температура, К; $E_o(x)$ и $E_i(-x)$ — интегральные показательные функции.

Они показывают, что процесс диссоциации смещается в сторону более низких температур в нейтральной атмосфере. Существенных различий в скорости диссоциации на воздухе и в углекислом газе не выявлено. Причина, как отмечалось, связана с тем, что высокая дисперсность исследуемого порошка (0,02–0,05 мм) затрудняет газообмен между ядром газового потока и внутренней зоной навески в условиях постоянного газодинамического подпора выделяющихся продуктов декарбонизации. Поэтому до окончания процесса разложения сидероплезита основная часть зерен контактирует с газообразными продуктами диссоциации, независимо от состава газа во внешней среде. Указанный эффект несколько ослабляется в среде гелия, обладающем высокой диффузионной проницаемостью. Проникая внутрь порошкового слоя, нейтральный газ снижает концентрацию продуктов диссоциации и, согласно принципу Ле-Шателье, облегчает распад сидероплезита.

Выявленные закономерности диссоциации тонкодисперсных порошков во многом сохраняются для кусковых материалов. Из представленных на рис. 3.32–3.34 дериватограмм, снятых в атмосферах гелия, углекислого газа и воздуха, следует, что декарбонизация изоморфной смеси (Fe, Mg)CO₃ протекает одновременно.

Однако температурный интервал разложения при скорости 10 °С/мин (см. рис. 3.26–3.28 кривые 2 и 2') повышается по сравнению с порошками на 100–150 °С:

Атмосфера	Температура начала диссоциации, °С	Температура окончания диссоциации, °С
He	500	750
Воздух	520	720
CO ₂	530	720

Следует отметить, что, несмотря на более раннее, как и в порошках, начало реакции в нейтральной среде, процесс оканчивается при более высокой температуре. Причина заключается в дополнительном подводе теплоты за счет окисления монооксида железа углекислым газом и кислородом.

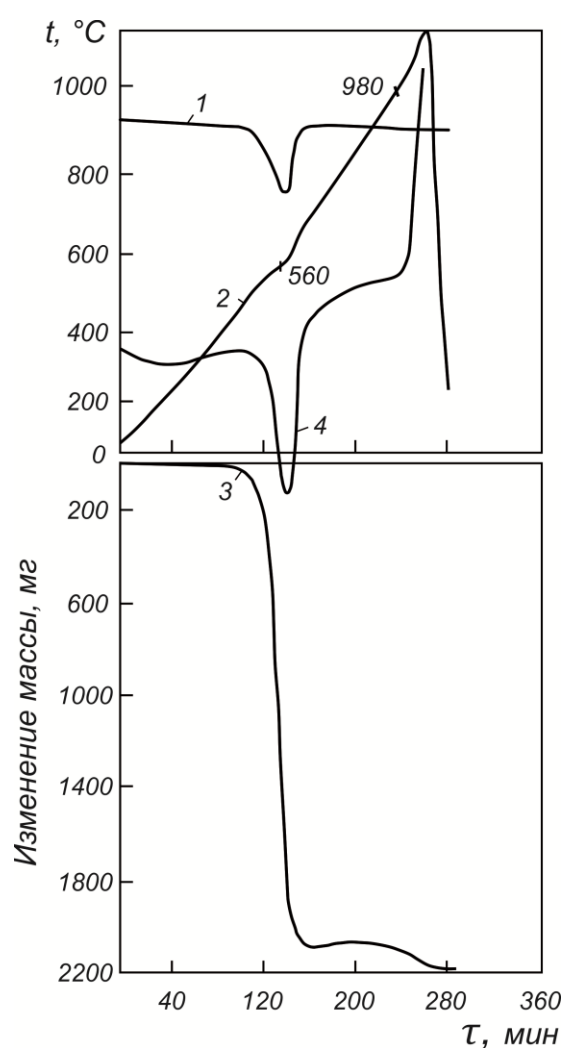


Рис. 3.32. Дериватограмма кускового сидероплезита, полученная в атмосфере гелия:

1, 2, 3 – кривые изменения скорости массы, температуры и массы со временем; 4 – дифференциально-термическая кривая

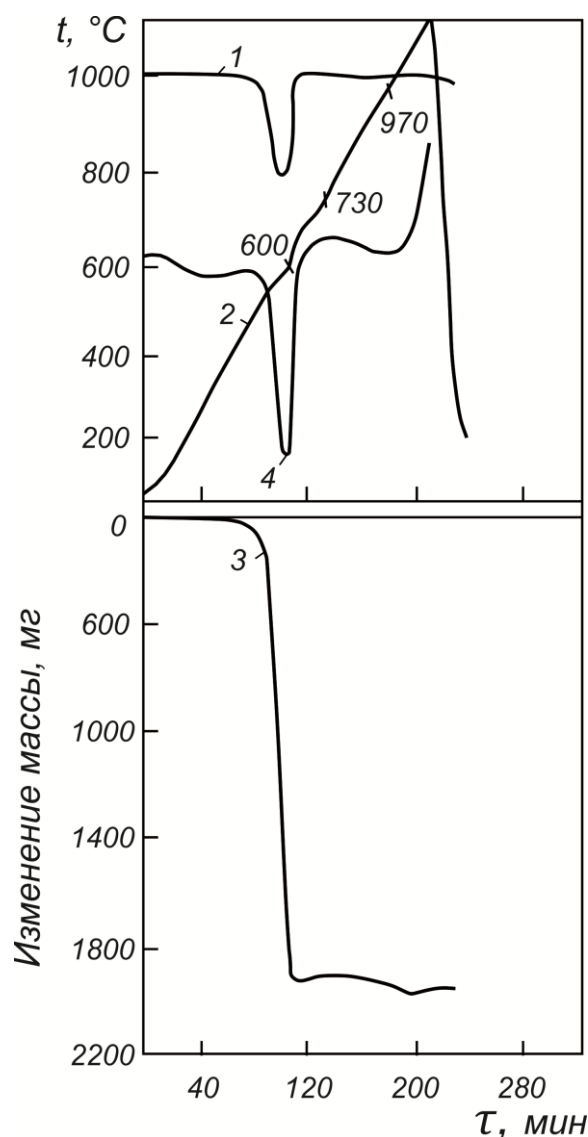


Рис. 3.33. Дериватограмма кускового сидероплезита, полученная в атмосфере CO_2 :

1, 2, 3 – кривые изменения скорости массы, температуры и массы со временем; 4 – дифференциально-термическая кривая

Соответствующие экзотермические эффекты на кривых ДТА (см. рис. 3.33 и 3.34), сопровождающиеся увеличением массы, отмечены при температурах 680°C на воздухе и 730°C в углекислом газе. Причем потери массы при обжиге кусков на воздухе и в CO_2 до начала окисления одинаковы и составляют для скоростей нагрева $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ и для $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ — 35%. Для гелия они были несколько выше и составляют 37–40%.

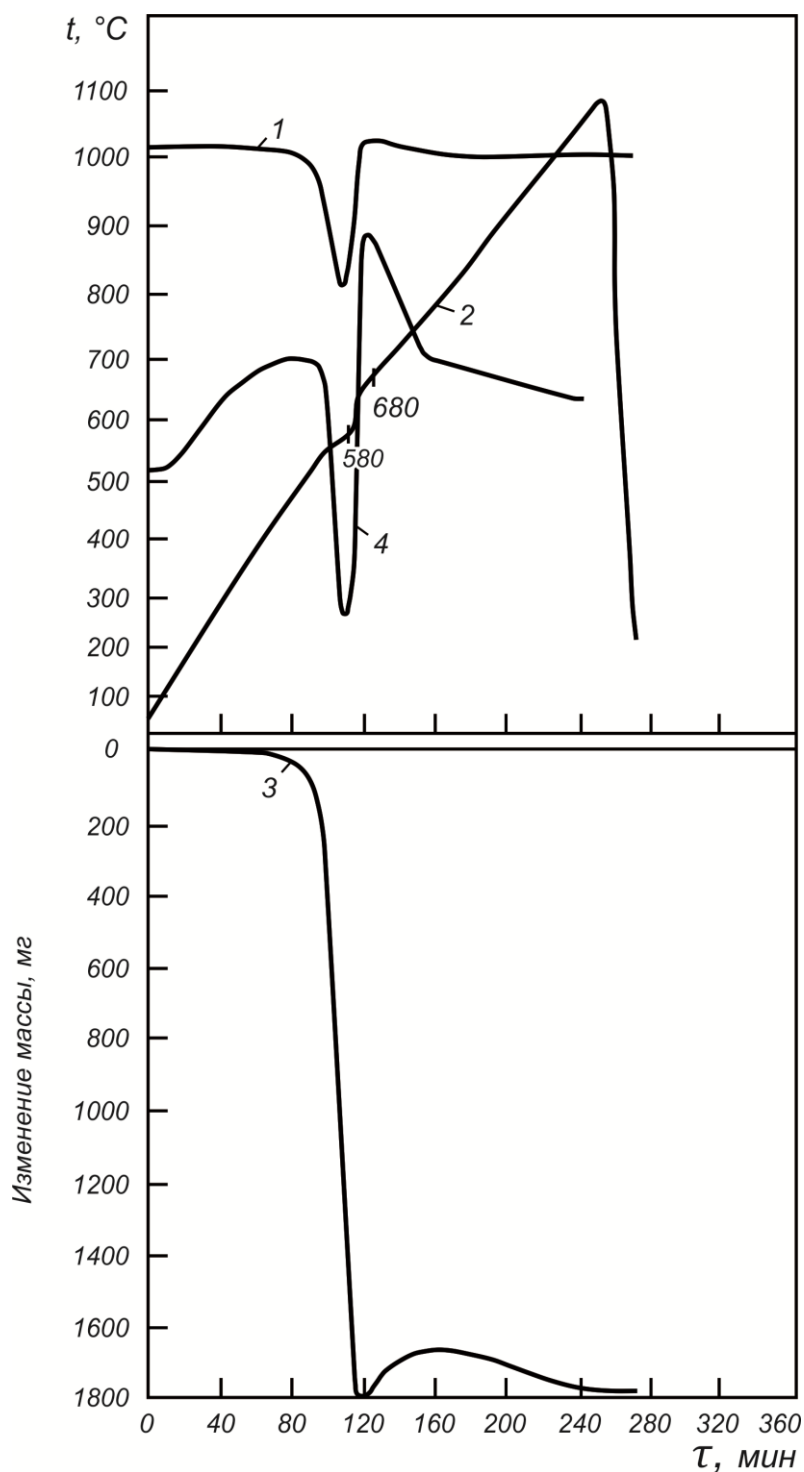


Рис. 3.34. Дериватограмма кускового сидероплезита, полученная на воздухе:
 1, 2, 3 – кривые изменения скорости массы, температуры и массы
 со временем; 4 – дифференциально-термическая кривая

Отсюда следует, что во время декарбонизации доступ кислорода и CO_2 из атмосферы печи во внутренние области куска затруднен из-за газодинамического подпора выделяющихся продуктов реакции.

Следовательно, в обоих случаях реакцию надо рассматривать как протекающую в одинаковой атмосфере, близкой по составу к диоксиду углерода с небольшими примесями СО, образующегося при окислении монооксида железа.

Сказанное подтверждается идентичными кинетическими закономерностями декарбонизации на воздухе, в гелии и СО₂. Как для порошков кинетические закономерности во всех случаях описываются кристаллохимическим уравнением Аврами (функция A_3 в табл. 3.9), о чем свидетельствует линеаризация термогравиметрических кривых в координатах «lg A_3 , 1/T » (рис. 3.35).

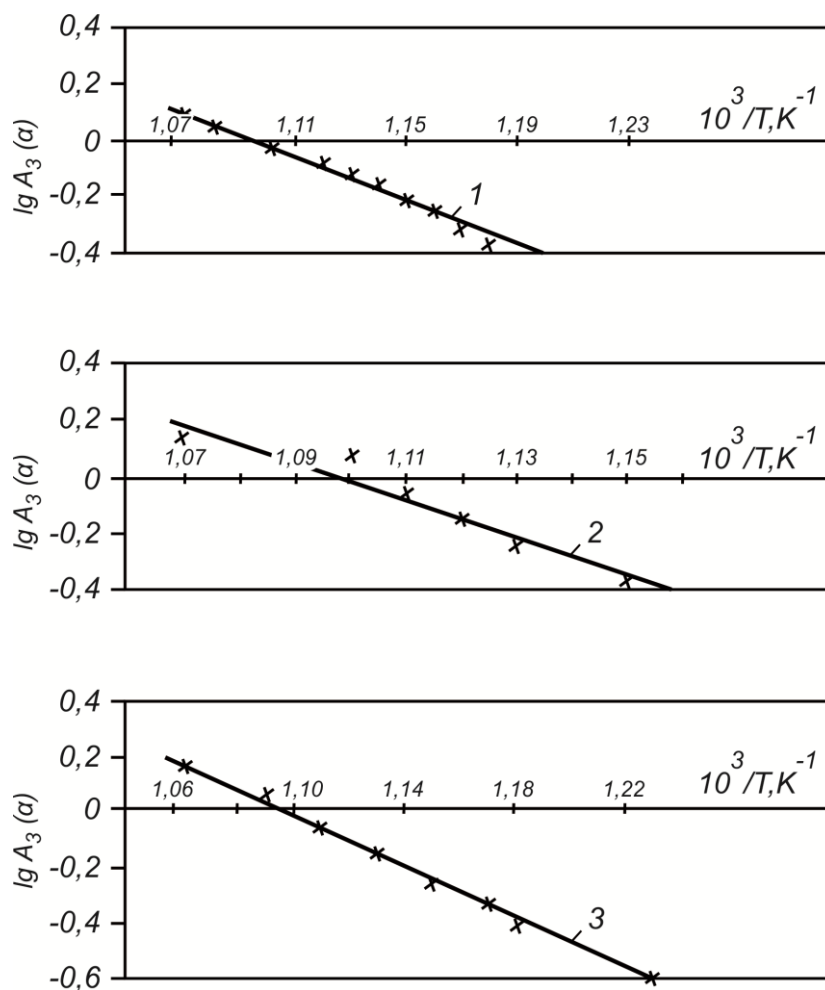


Рис. 3.35. Зависимость степени диссоциации кусков сидероплезита размером 12×12×12 мм от температуры при

$$A_3 = \lg[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$$

1 – в атмосфере гелия; 2 – воздуха; 3 – углекислого газа

Количественный расчет кинетических параметров энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (A) по дериватограммам в случае кусковых образцов затруднен по двум причинам. Во-первых, большая навеска (6–8 г) вызывает сильную асимметрию теплового поля внутри куска вследствие поглощения теплоты при эндотермической реакции и тепловой инерции материала. На дериватограмме (см. рис. 3.32–3.34, кривые 3) четко прослеживается нелинейная зависимость температуры от времени в области протекания диссоциации. Во-вторых, в отличие от порошка, здесь невозможно контролировать величину поверхности, на которой протекает реакция к данному моменту времени, так как реакционный фронт не локализован, а глубина зоны частично охваченной диссоциацией меняется по мере развития процесса в ходе нагрева. Сказанное хорошо прослеживается на микрофотографиях образцов. Так, при температуре 570 °С частично продиссоциированная зона захватывает 8% толщины образца, а при 600 °С — 40%.

Данные минералогических исследований показывают также, что исходные сидероплезитовые куски состоят из множества изометрических микрокристаллитов с характеристическим размером 0,02–0,05 мм, а частично продиссоциированная зона представляет собой совокупность микрокристаллитов, на поверхностях которых образовался слой новой фазы. Следовательно, при измельчении сидероплезита до крупности 0,02–0,05 мм кинетический анализ диссоциации порошка можно проводить, пользуясь моделью сжимающей сферы. В этом случае исходная реакционная поверхность пропорциональна удельной поверхности материала. По мере развития процесса поверхность уменьшается в соответствии с меняющимся радиусом непрореагировавшей части зерна. Поскольку подобные представления были заложены при выводе используемого уравнения Аврами, то вычисленные кинетические параметры диссоциации сидероплезитовых порошков характеризуют только кристаллохимический акт.

В процессе разложения поликристаллических кусков величина

реакционной поверхности зависит от глубины частично диссоциированной зоны и меняется в зависимости от изменения микроструктуры куска. Поэтому используемое для описания термогравиметрических кривых уравнение типа (3.94) при $g(\alpha) = A_3 = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ носит сугубо формальный характер, а параметры A и E не могут быть использованы для расчета степени диссоциации кусков другого размера. Количественное описание кинетики диссоциации кусковых материалов с использованием данных по порошкам может быть проведено только при раскрытии физической сущности макроструктурных изменений в ходе декарбонизации. Для этого были проведены дилатометрические опыты с кусковыми минералами в различных газовых средах.

3.8. Дилатометрические испытания кусковых сидероплезитов

Изменение линейного размера кусковых образцов в ходе нагрева измеряли с помощью дилатометрической приставки к дериватографу ОД–102. Сущность метода состоит в том, что кусок сидероплезита, имеющий форму параллелепипеда одной из параллельных плоскостей опирается на неподвижный крючковидный кварцевый стержень, а с другой — на кварцевый элемент, соединенный с коромыслом аналитических весов. Изменение размера образца вызывает пропорциональное смещение коромысла весов, которое фиксируется на фотобумаге. Погрешность определения относительного изменения размера зависит от начальной длины образца. В нашем случае ($l_n = 25$ мм). Эта величина определяется классом точности дериватографа и составляет $\pm 0,5\%$. Следует подчеркнуть, что преимущество подобной схемы дилатометрических измерений является возможность одновременной фиксации изменения размера, скорости изменения размера и дифференциально-термической кривой.

Типичные дилатограммы, снятые в потоках гелия, углекислого газа и воздуха, приведены на рис. 3.36–3.38.

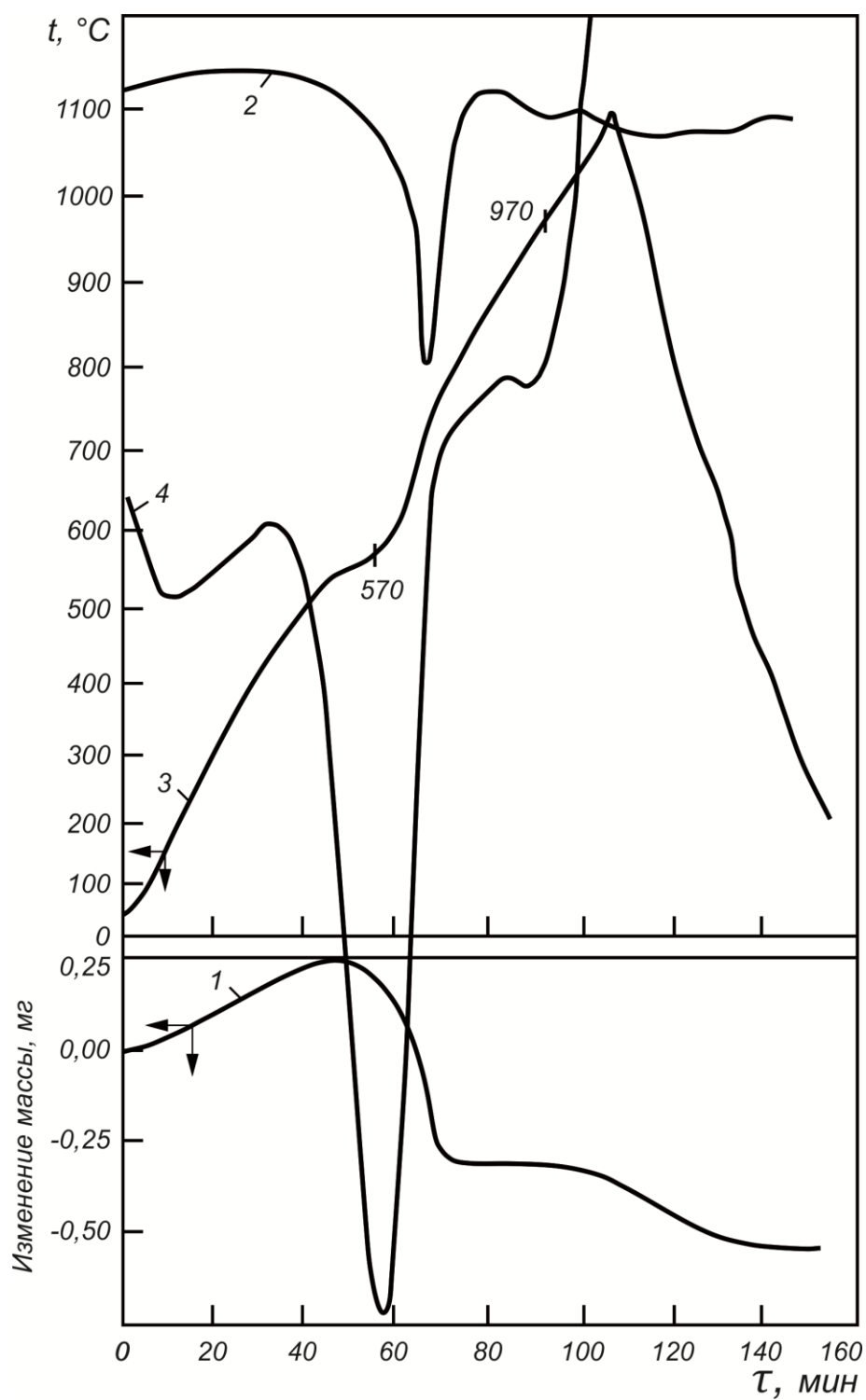


Рис. 3.36. Дилатограмма кускового сидероплезита в атмосфере гелия:
 1, 2, 3 – кривые изменения размера, скорости изменения размера
 и температуры со временем;
 4 – дифференциально-термическая кривая;
 $l_n = 25,15$ мм

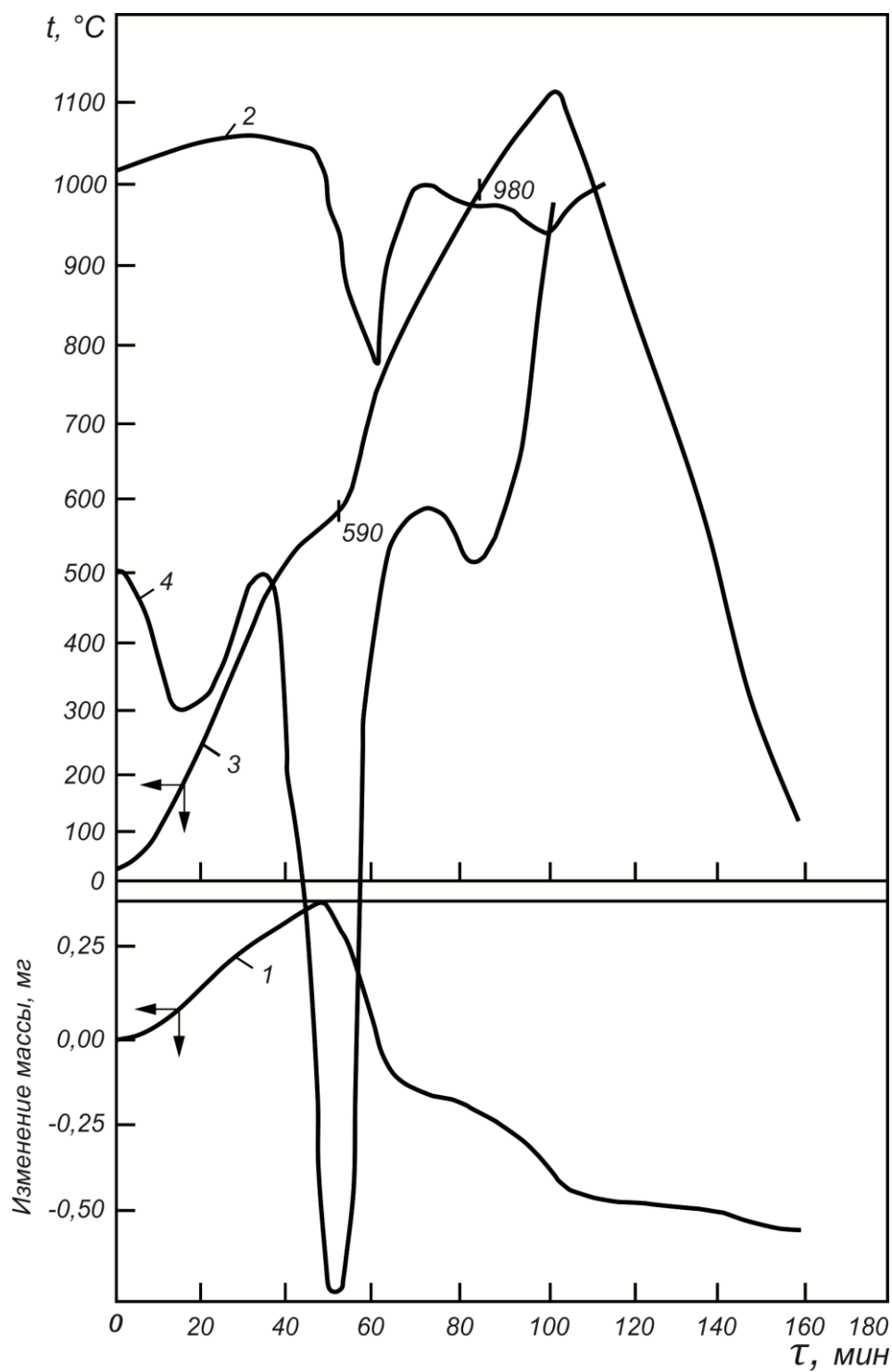


Рис. 3.37. Дилатограмма кускового сидероплезита
в атмосфере диоксида углерода:

1, 2, 3 – кривые изменения размера, скорости изменения размера
и температуры со временем;

4 – дифференциально-термическая кривая;

$$l_n = 24,70 \text{ мм}$$

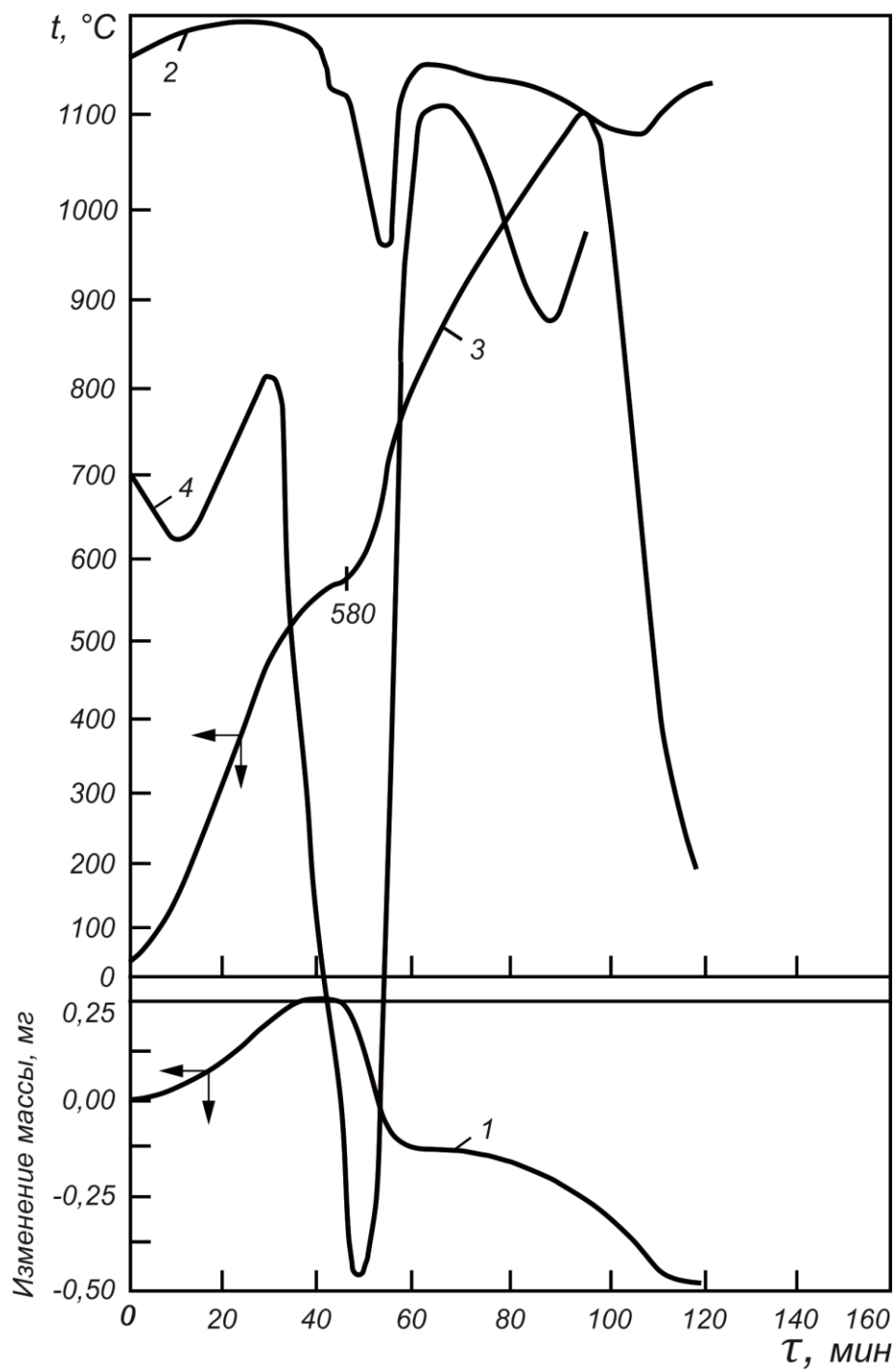


Рис. 3.38. Дилатограмма кускового сидероплезита в атмосфере воздуха:

1, 2, 3 – кривые изменения размера, скорости изменения размера
и температуры со временем;

4 – дифференциально-термическая кривая;

$$l_n = 25,00 \text{ мм}$$

Полученные экспериментальные данные показывают, что процесс декарбонизации кусков (эндотермический эффект на кривой ДТА в области температур 560–600 °С) связан с последующей усадкой.

Согласно данным фазово-минералогического анализа обожженных материалов, продуктом диссоциации при обжиге в потоке гелия являются магнезиовюстит с примесями магнетита, в потоке углекислого газа-магномагнетит и частично магнезиовюстит, а на воздухе — магнезиоферрит и оксид железа. Все перечисленные оксидные фазы имеют удельный объем, приходящийся на один атом железа (или магния) на 35–45% меньший, чем соответствующие карбонаты [107]. Поэтому естественно ожидать уменьшения линейных размеров образцов при удалении летучих на 12–15%. Однако, наблюдаемые в эксперименте величины усадок в температурном интервале 600–800 °С, значительно меньше и, как правило, не превышают 4%. Результатом диспропорции является увеличение пористости обожженных кусков до 25–30%. Причина указанных явлений кроется в поликристаллическом строении сидероплезитовых кусков, зональном характере диссоциации микрокристаллов и низком температурном уровне процесса. Неправильная форма, разный размер могут привести к энергетической неоднородности поверхности микрокристаллитов и вызывают неравномерную толщину продиссоциированной зоны у контактирующих зерен. Поскольку декарбонизация связана с существенным уменьшением объема, то в местах контакта зерен с разной толщиной продиссоциированной зоны возникают напряжения, которые реализуются при трещинообразовании. Развитие трещин способствует, безусловно, выделению газов, скапливающихся в замкнутых объемах. Уменьшить дефектность макроструктуры должны процессы твердофазного спекания, однако низкий температурный уровень процесса диссоциации (500–700 °С) затрудняет массоперенос в твердой фазе. Подъем температуры, как правило, интенсифицирует спекание. Об этом свидетельствует второй пик на дифференциально-дилатометрических кривых в области 800–1000 °С. На некоторых

кривых нет четко выраженного экстремума, но всегда после первого минимума в области температур 600–700 °С, связанного с усадкой при декарбонизации, отмечена повторная интенсификация уменьшения размера при температурах выше 800 °С.

Исходя из выдвинутых положений, попытаемся объяснить различный характер дилатометрических кривых, полученных в различных газовых средах и при различных скоростях нагрева. Связь средних величин усадки в области температур 600–800 °С, связанной с декарбонизацией при скоростях нагрева 4 и 10 °С/мин представлена в табл. 3.11. Там же приведены данные по микротвердости основных минеральных составляющих обожженных продуктов.

Таблица 3.11

***Связь средней величины относительной усадки
и микротвердости зерен с составом газовой фазы
и скоростью нагрева кусковых сидероплезитов,
обоженных до температуры 1100 °С***

Атмосфера	Относительная усадка $\Delta l / l$, %		Основная минеральная фаза	Микротвердость, кг/мм ²
	4 °С/мин	10 °С/мин		
Гелий	2,75	2,0	магнезиовюстит	550–650
Углекислый газ	0,5	0,7	магномагнетит	400–500
Воздух	0,7	2,8	магнезиоферрит, гематит	85–127

Из таблицы видно, что относительная усадка в ходе декарбонизации при увеличении скорости нагрева с 4 до 10 °С/мин в гелии уменьшается, в углекислом газе — слабо меняется, а на воздухе возрастает в четыре раза. Рост скорости нагрева с одной стороны увеличивает температурный интервал разложения, что отчетливо видно на термогравиметрических кривых. Это должно интенсифицировать массообменные процессы, способствовать спеканию микрокристаллитов и приближать реальную усадку к теоретической. С другой

стороны, увеличение скорости нагрева ведет к интенсификации газовой выделения и возникновению дополнительных термонапряжений.

На воздухе, образующиеся продукты диссоциации (магнезиовюстит и магномагнетит) окисляются до магнезиовюстита и гематита. Процесс перехода магнетита и твердых растворов на его основе в гематит протекает через образование промежуточной нестехиометрической фазы с повышенной дефектностью структуры. Можно предположить, что продукты окисления наследуют дырчатую структуру, о чем могут косвенно свидетельствовать низкие, по сравнению с магнезиовюститом и магномагнетитом, значения их микротвердости (см. табл. 3.11). Поэтому естественно ожидать, что структура окисленных фаз имеет наибольшую диффузионную проницаемость и большую склонность к спеканию. Различие становится особенно заметным при высоких температурах разложения (большая скорость нагрева). Более плотная микроструктура обожженных на воздухе образцов со скоростью 10 °С/мин ведет к увеличению усадки в ходе разложения (Fe, Mg) CO₃.

Поскольку процессы спекания плотных зерен магномагнетита (атмосфера CO₂) и магнезиовюстита (атмосфера He) развиты слабо, повышение температурного уровня декарбонизации не играет здесь существенной роли. Увеличение скорости нагрева либо снижает величину усадки при диссоциации сидероплезита, либо слабо влияет на нее из-за повышенных термонапряжений и интенсификации газовой выделения. Большая величина усадки в атмосфере гелия связана не с уплотнением, а с меньшим удельным объемом зерен магнезиовюстита [107].

3.9. Определение истираемости образцов обожженной сидеритовой руды

Истираемость является очень важным показателем качества железорудного сырья для доменной плавки. Так как использование

стандартной методики по ГОСТ 15137–77 связано с наличием большого количества обожженных образцов, то была создана новая установка для определения истираемости единичных кусков (рис. 3.39).

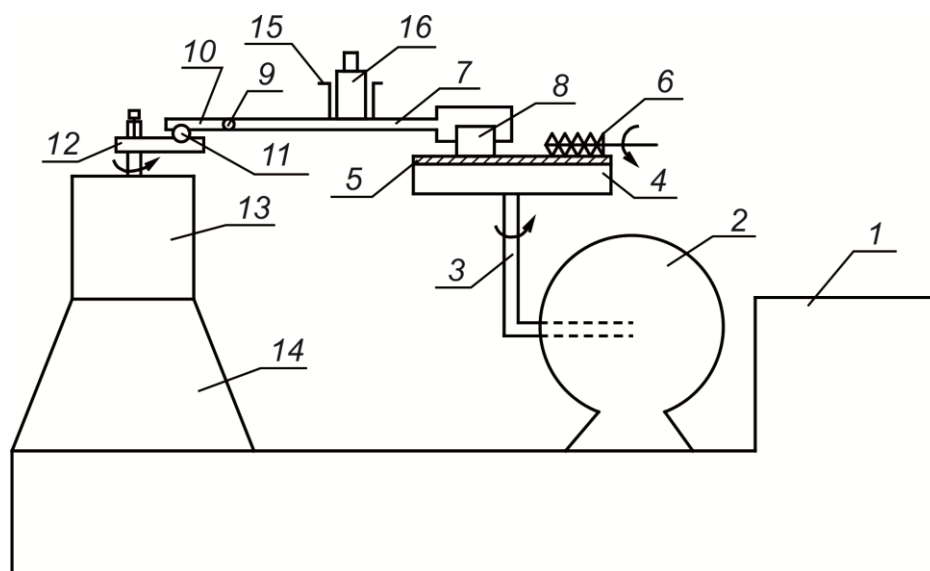


Рис. 3.39. Схема установки для испытания истираемости единичных кусковых образцов:

- 1 – основание; 2 – электродвигатель истирающего диска;
- 3 – привод вращения истирающего диска; 4 – истирающий диск;
- 5 – абразивный материал; 6 – ерш для очистки истирающего диска;
- 7 – держатель образца; 8 – испытуемый образец;
- 9 – шарнир для перемещения держателя с образцом в вертикальной плоскости;
- 10 – соединительная вилка; 11 – шарнир; 12 – ассиметричная шайба;
- 13 – электродвигатель держателя образца; 14 – стойка;
- 15 – держатель нагрузочной гири; 16 – нагрузочная гиря

Сущность работы установки в том, что к вращающемуся в горизонтальной плоскости диску 4, диаметром 16 см с наклеенной водостойкой шкуркой 5 марки ЭСК 441027 прижимается испытуемый образец 8, зажатый в держатель 7. Держатель с образцом при помощи шарнирного сочленения с ассиметричной шайбой, насаженной на вал электродвигателя 13, совершает эллипсоидные движения по плоскости истирающего диска 4. Большая полуось траектории равна 3 см, малая 2 см. Одновременное движение диска и образца позволяет

использовать при истирании всю поверхность водостойкой шкурки.

Сила, с которой испытуемый образец 8 прижимается к абразивной поверхности, складывается из веса гири 16 и держателя 7 с образцом 8 и может меняться в зависимости от сорта исследуемого материала при замене одной гири на другую. Очистка шкурки от продукта истирания осуществляется ёршиком 6, приводимым во вращение электромотором.

Степень истирания определяется потерей массы образца в ходе испытания. Потеря массы с единицы поверхности ΔM_o определяется из уравнения:

$$\Delta M_o = k_1 F_{mp} \tau, \quad (3.102)$$

где k_1 — коэффициент, учитывающий силу связи частиц в истираемом образце; F_{mp} — сила трения, приложенная к единице поверхности; τ — время истирания.

Сила трения зависит от коэффициента трения k , связанного с абразивными свойствами соприкасающихся поверхностей и величины нормального давления N :

$$F_{mp} = kN, \quad (3.103)$$

$$\text{где} \quad N = F / S. \quad (3.104)$$

Здесь F — суммарная сила, действующая на образец; S — истираемая поверхность.

Потеря веса может быть вычислена по формуле:

$$\Delta M = \Delta M_o S. \quad (3.105)$$

Подставляя в уравнение (3.105) соотношения (3.102–3.104) получим:

$$\Delta M = k_1 k F \tau. \quad (3.106)$$

При испытании ограниченного числа образцов, абразивность которых намного меньше абразивности шкурки, истираемость Π определяется:

$$\Pi = k_1 k \frac{\Delta M}{F \tau}. \quad (3.107)$$

Необходимо заметить, что определяемая величина истираемости не зависит от поверхности соприкосновения образца и шкурки. Из этого вытекает возможность испытания образцов произвольной геометрической формы, где поверхность истирания меняется со временем. Необходимую для расчета величину F можно определить, зная массу гири 16 (рис. 3.39), держателя 7 с образцом 8 и расстояние от шарнира 9 до соответствующих точек приложения указанных сил.

Экспериментально суммарную силу F можно оценить, взвешивая держатель с образцом и гирей на пружине динамометра, причем точка приложения динамометра находится над центром образца.

Последовательность операций при испытаниях на истираемость была следующей. Образец с предварительно подшлифованной поверхностью зажимается в держателе 7 и включаются все электродвигатели. Скорость вращения электродвигателя держателя образца постоянна и составляет 24 об/мин. Скорость вращения диска поддерживалась в пределах 600–800 об/мин и контролировалась непрерывно по величине тока в обмотке. Время истирания составляло 3–5 мин. После каждого испытания шкурка промывалась водой, а затем высушивалась.

Погрешность измерений при истирании разных поверхностей одного и того же образца не превышала $\pm 10\%$. Количество истираемых образцов данного сорта обычно составляло 5–6. Полученные результаты статистически обрабатывались с помощью критерия Стьюдента.

Отмеченные закономерности изменения микроструктуры в ходе декарбонизации сидероплезитовых кусков и их последующей термообработки нашли свое отражение в механических свойствах

обожженных материалов. На рис. 3.40 показана связь истираемости со скоростью нагрева при различных температурах обжига в атмосфере аргона, углекислого газа и воздуха.

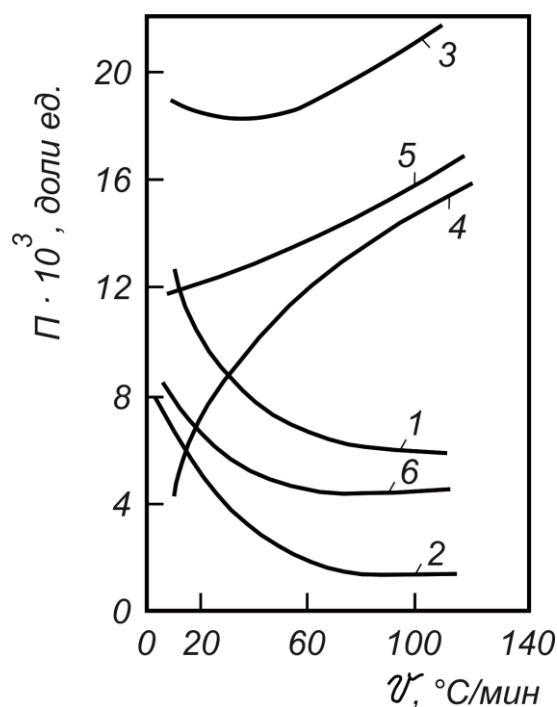


Рис. 3.40. Зависимость истираемости Π от скорости нагрева V кусковых сидероплезитов:
 1, 2 – на воздухе при температурах 1000 °C и 1200 °C;
 3, 4 – в атмосфере аргона при 1000 и 1200 °C;
 5, 6 – в атмосфере CO₂ при 1000 и 1200 °C

Для воздуха, как и следовало ожидать, с повышением скорости нагрева истираемость резко падает (кривые 1, 2). Причина связана с более высоким температурным уровнем декарбонизации и интенсификацией твердофазного спекания между окисленными зернами в момент разложения. Процессу спекания способствует дефектная «мягкая» структура зерен. Увеличение температуры обжига также упрочняет образцы за счет вторичного спекания зерен после диссоциации. При 1200 °C уплотнению способствуют появляющиеся капли жидкой фазы.

В аргоне имеет место обратная картина — рост истираемости с увеличением скорости нагрева. Поскольку спекание в ходе разложения плотных магнезиевюстиновых зерен затруднено, то на первый план выступают дополнительные нарушения структуры, вызванные интенсивным нагревом (термонапряжения и активное газовыделение). Заметим, что снижение истираемости образцов при повышении температуры с 1000 до 1200 °С более сильно выражено, чем при соответствующих условиях на воздухе. Этот факт объясняется влиянием жидких фаз на уплотнение кусков при 1200 °С. Причем количество жидких фаз увеличивается с ростом содержания двухвалентного железа, являющегося основой легкоплавких эвтектик в системе $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$.

Для углекислого газа картина при 1000 °С практически не отличается от нейтральной среды, а при 1200 °С — от воздуха. Эти факты связаны с особенностями диссоциации углекислого газа по реакции:



При 1000 °С степень диссоциации близка к нулю, а при 1200 °С в печной атмосфере может содержаться несколько процентов кислорода. Поэтому при 1000 °С минеральные фазы обожженных продуктов близки к магномагнетиту и магнезиевюстититу, а при 1200 °С появляются хорошо спекаемые окисленные фазы.

4. ПРОИЗВОДСТВО АГЛОМЕРАТА ИЗ СИДЕРИТОВЫХ РУД

4.1. Краткий обзор литературы

Долгое время среди металлургов не было единого мнения о способах подготовки сидеритовых руд к доменной плавке. Одни из них утверждали, что в доменных печах (например, ЧМЗ) сидеритовые руды целесообразнее применять в виде агломерата. Использование обожженных сидеритовых руд, считали они, не позволит получать удовлетворительные технико-экономические показатели работы доменных печей вследствие увеличения выноса пыли и некоторых затруднений, связанных с работой газоочистных сооружений. Другие считали доводы сторонников агломерации необоснованными, так как при высокотемпературном обжиге можно получать из сидеритовой руды не менее прочный продукт, чем агломерат, обладающий определенной кусковатостью и лучшей восстановимостью. За счет улучшения газопроницаемости столба шихтовых материалов и повышения степени косвенного восстановления оксидов железа в рабочем пространстве при этом можно получить показатели доменной плавки, не уступающие аналогичным показателям работы доменных печей на агломерате. В связи с пониженной прочностью сидеритовых руд после их обжига агломерация долгое время оставалась основным видом подготовки сидеритового сырья к плавке.

Вопросам агломерации сидеритовых руд явно уделено недостаточное внимание. В литературе приводятся большей частью результаты исследований по влиянию магнезии на металлургические свойства офлюсованных агломератов [109–121].

Исследованиями [109] установлено, что восстановимость ферритов магния ниже восстановимости ферритов кальция. Авторы другой работы [110], проводя опытные спекания агломерата различного

состава на установке типа аглочаша, пришли к выводу, что увеличение содержания магнезии в офлюсованном агломерате приводит к повышению его прочности и восстановимости. Причем повышение содержания магнезии в агломерате ведет также к росту его крупности, а следовательно, и к увеличению его стойкости при хранении на воздухе.

Различие в восстановимости агломерата одного и того же химического состава по высоте пирога авторы объясняют различием плотности и пористости отобранных для пробы кусочков агломерата. Улучшение восстановимости офлюсованного агломерата они связывают с увеличением содержания магнезии, приводящей к повышению относительной доли меленита $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, представляющего собой изоморфную смесь геленита $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ с оккорманитом, и уменьшению количества железа, связанного с CaO и SiO_2 . Относительная доля железа в агломерате в виде магнетита и гематита увеличивается.

Наиболее представительные данные по изучению влияния содержания магнезии в шихте на восстановимость агломератов получены в работе [111]. Восстановимость агломератов исследовалась автором в токе водорода при температурах 600 и 800 °С на гравиметрической установке, позволяющей непрерывно определять степень восстановления по уменьшению массы пробы. В качестве флюса для серии опытов с агломератами, не содержащими оксида магния, применялась обожженная известь, для магнезиальных — доломит. Установлено, что восстановимость агломератов, офлюсованных известью выше, а офлюсованных доломитом ниже, чем неофлюсованного агломерата. Причем максимальная степень восстановления неофлюсованного агломерата в условиях опыта (продолжительность 120 мин и температура 600 °С) составляет 63%, офлюсованного известью 77–79%, а офлюсованного доломитом — при том же суммарном содержании ($\text{CaO} + \text{MgO}$) в агломерате — только 48–57%. Снижение восстановимости оксидов железа под влиянием оксида магния автор объясняет тем, что последний образует с монооксидом железа

твердые растворы в отличие от оксида кальция, который связывает кремнезем и тем самым уменьшает количество трудновосстановимых силикатов железа. В результате образующиеся в процессе спекания ферриты кальция легче восстанавливаются, чем ферриты магния. Сказанное хорошо согласуется с данными минералогических исследований, в ходе которых установлено присутствие в агломерате оксида магния, входящего в состав оливинов $[2(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2]$, понижающих подобно фаялиту ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) восстановимость агломерата.

При более высоких температурах, например, при 800°C , различие в восстановимости известковистых и магнезиальных агломератов с одинаковым суммарным содержанием оснований становится незначительным и составляет 5–6%. Прочность же магнезиальных агломератов (барабанное число составляет 21,5–23,5%) несколько выше, чем известковистых (барабанное число — 23,8–25,0%). Кроме того, замена в офлюсованном агломерате оксида кальция магнезией должна повысить устойчивость агломерата при охлаждении. Это связано с ограничением возможности образования в процессе спекания моносилката кальция, модификационные превращения которого сопровождаются значительными объемными расширениями, связанными с разрушением кусков агломерата и его измельчением [112].

Изучая влияние восстановимости самоплавкого агломерата на работу доменной печи, авторы работы [113] отмечают, что замена части известняка в агломерационной шихте Магнитогорского металлургического комбината (ММК) доломитовой мукой, содержащей 17,5% MgO , привела к повышению восстановимости доломитизированного агломерата с 38,8 до 40,8% при уменьшении прочности, к снижению расхода углерода на агломерацию с 3,45 до 3,30% и к некоторому снижению высоты спекаемого слоя. Повышение восстановимости авторы объясняют изменением минералогического состава продукта в связи с вводом в него до 2,5% магнезии. Сопоставление значений восстановимости самоплавкого агломерата при различных соотношениях между компонентами пустой породы и расхода углерода, а также состава выборочных проб доломитизированного

агломерата с лучшими показателями прочности и восстановимости агломерата по одной из фабрик, подтвердили целесообразность ввода магнезии для повышения прочности и восстановимости самоплавкого агломерата.

Авторы другой работы [114], проводя специальные исследования по получению самоплавкого агломерата на заводах Юга, пришли к выводу, что применение добываемого на карьерах Донбасса мелких фракций доломита представляет значительный интерес. Замена части известняка доломитом приводит к улучшению качества агломерата. Авторы объясняют это введением в шихту дополнительного компонента (MgO), который понижает температуру образования жидкой фазы в процессе спекания и способствует получению более оплавленных и прочных агломератов. Кроме того, связанное с такой заменой уменьшение концентрации извести в шихте препятствует образованию в агломерате моносиликата кальция $(CaO)_2 SiO_2$, понижающего его прочность.

Вопросам получения самоплавкого агломерата повышенной прочности, хорошо восстановимого и дающего в доменной плавке наилучший эффект, посвящена работа [115]. Авторы работы отмечают следующее. Моносиликат кальция, как и вкрапления извести, при охлаждении агломерата и под действием атмосферы рассыпаются в порошок: первый вследствие перекристаллизации с увеличением объема, а известь — вследствие гашения. В результате снижается прочность агломерата и уменьшается его крупность.

Авторы работы [116] также отмечают, что доломитизированный агломерат обладает лучшей восстановимостью и лучшими механическими свойствами, чем офлюсованный известняком агломерат. Благодаря лучшим механическим свойствам доломитизированного агломерата улучшилась и газопроницаемость столба шихты в доменной печи.

Исследуя металлургические свойства офлюсованного агломерата с повышенным содержанием магнезии, автор работы [117] приходит к следующему выводу. В процессе производства офлюсованного

агломерата с добавкой известняка в агломерационную шихту интенсивно развиваются жидкие фазы. В результате получается сильно оплавленный хрупкий агломерат, который при транспортировке разрушается с образованием большого количества мелочи (10–0 мм). Это ухудшает газопроницаемость доменной шихты при плавке и технико-экономические показатели работы печей. Отмеченный недостаток в значительной мере можно устранить, заменяя часть известняка в агломерационной шихте материалами, содержащими магнезию. Повышение содержания оксида магния в агломерате до 2,5–4,0% (из расчета содержания MgO в доменной плавке до 9,0%) улучшает физико-химические свойства шлака без ухудшения его обессеривающей способности. Анализируя результаты спекания офлюсованного агломерата с различным содержанием оксида магния, автор отмечает, что повышение оксида магния в офлюсованном агломерате улучшает его прочность и восстановимость. Одновременно с этим достигается лучшее усвоение извести и выгорание серы. Удельная производительность агломерационной машины при производстве такого агломерата не снижается. Проплавка полученного агломерата в доменных печах позволила улучшить их технико-экономические показатели. Так, рудная нагрузка увеличилась на 8,9%, производительность — на 5,4%, а расход кокса уменьшился на 4,0%.

В другой работе [118], автор, анализируя результаты, полученные сотрудниками Уралмеханобр и Серовского комбината по частичной замене в шихте Серовской агломерационной фабрики известняка доломитом, отмечает, что при этом удалось понизить содержание серы в офлюсованном агломерате с 0,097 до 0,087%, причем прочность, кусковатость и восстановимость агломерата повысилась.

Повысить металлургические свойства магнезиальных офлюсованных агломератов (более равномерный зерновой состав, более узкий температурный интервал размягчения и др.) можно путем введения в агломерационную шихту марганца [119]. Вывод сырой марганцевой руды из доменной шихты обеспечивает при этом повышение газопроницаемости столба шихтовых материалов, стабилизацию зоны

первичного шлакообразования, улучшение использования химической и тепловой энергии газов. Содержание ферритов кальция в агломерате при этом увеличивается.

Использование агломератов с повышенным содержанием магнезии и глинозема существенно осложняется [120]. Это связано с практическим отсутствием в таких агломератах силикатных соединений магнезии, которая находится здесь в основном в виде шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$), кристаллы которой внедрены в зерна магнетита и изредка в виде мелких включений магнезиовюстита и магнезиоферрита в магнетите. Эти минералы, содержащие магнезию, являются тугоплавкими, а два последних еще и трудновосстановимыми. В этом случае магнезия не разжижает первичный шлак, как это происходит, например, при плавке агломерата, офлюсованного доломитом и известняком, а наоборот, находясь в твердой фазе, увеличивает его вязкость.

Изучению особенностей спекания шпатовых железняков посвящена, по существу, одна работа [121]. В ней автор рассматривает результаты исследований, проведенных на опытной агломерационной установке Уральского института черных металлов. Влияние сидеритовой руды на процесс спекания и качество агломерата изучалось при крупности дробления 6–0, 10–0, 15–0 и 20–0 мм. Сидеритовую руду добавляли к основной шихте бакальского агломерата, содержащей 28% черноталов, 21% буро-охристых руд, 21% высевок и 30% возврата.

Из результатов опытов, приведенных в табл. 4.1, следует, что вследствие незначительной влагоемкости и сравнительно высокого насыпного веса сидеритовой руды (в 1,6 раза большего, чем для бурых железняков) влажность шихты и расход топлива, соответствующие оптимальным условиям спекания, с увеличением количества шпатовых железняков в шихте уменьшились, а выход годного агломерата повысился, но лишь при измельчении сидеритовой руды не крупнее 6–0 мм. При более же крупном дроблении выход годного агломерата понижался.

Таблица 4.1

**Технические показатели процесса спекания мелких бакальских бурых железняков
в смеси с сидеритовой рудой [119]**

Номер опыта	Количество сидеритовой руды в шихте, %	Крупность дробления, мм	Содержание коксика, %	Влажность шихты, %	Количество газов, $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{с})$	Вакуум, Па	Линейная скорость спекания, мм/мин	Выход годного агломерата (>10 мм), %	Произво- дитель- ность, $\text{т}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$
1	0,0	8-0	7,0	15,80	0,554	4885,4	28,2	74,4	1,37
2	28,6	6-0	6,0	12,00	0,536	4954,1	26,3	77,2	1,40
3	50,0	6-0	5,0	10,50	0,520	5621,1	25,8	79,8	1,37
4	71,4	6-0	5,0	8,45	0,512	5690,0	24,2	81,4	1,39
5	71,4	10-0	5,5	8,55	0,537	5228,7	22,4	75,0	1,12
6	71,4	15-0	6,0	8,70	0,517	5621,1	22,8	71,5	1,19
7	71,4	20-0	6,5	8,90	0,497	6013,5	19,3	71,2	1,02
8	100,0	6-0	4,0	4,15	0,495	6376,5	22,4	79,0	1,41

Вследствие слабой комкуемости сидеритовых руд при увлажнении с увеличением количества их в шихте скорость спекания уменьшалась, разрежение (вакуум) под колосниковой решеткой возрастал, а количество отсасываемых газов уменьшалось.

Однако в связи с более высоким, чем у бурых железняков насыпным весом и выходом годного агломерата удельная производительность установки при спекании сидеритовых руд в чистом виде или в смеси с бурыми железняками оставалась неизменной. Восстановимость агломерата при оптимальной крупности сидеритовой руды 6–0 мм и с увеличением его количества в шихте все же уменьшалась вследствие образования в агломерате трудновосстановимых железисто-магнезиальных минералов.

Степень выгорания серы в опытах достигала 98%. Механическая прочность и кусковатость агломерата улучшились, так как с добавлением в шихту сидеритовой руды не крупнее 6 мм, он становится более плотным и однородным.

Из сопоставления технико-экономических показателей доменной плавки агломератов, офлюсованных известняком и флюсовыми сидеритовыми рудами с показателями плавки обычного бакальского агломерата, содержащего в среднем 51,5% Fe, видно следующее (табл. 4.2). При замене известняка флюсовыми сидеритовыми рудами с 18,8–25,2% Fe содержание железа в агломератах повышается на 2,6–3,7% и расход кокса при плавке оказывается примерно на 4,1% ниже, чем при плавке агломератов, офлюсованных известняком, и на 14,2% ниже, чем при плавке обычного бакальского агломерата.

Таким образом, при плавке агломератов, офлюсованных бакальскими сидеритовыми рудами, исключается добавление в доменную шихту известняка, а следовательно, и вредное влияние на восстановительные процессы, получающейся при его разложении углекислоты. При этом прочность и кусковатость агломерата улучшаются. Повышение содержания магнезии должно также благоприятно сказаться на улучшении условий первичного шлакообразования и на расширении возможностей форсированного хода доменных печей.

Таблица 4.2

**Сопоставление химического состава рудной части агломерационной шихты
и показателей плавки агломератов**

Тип агломерата	Состав агломерационной шихты, %			Содержание железа в агломе- рате, %	Расход сухих материалов без выноса, т/т чугуна			Количество шлака, т/т чугуна
	Бурые железняки с 45,8% Fe	Известняк (флюсовая сидеритовая руда)			кокса	агломе- рата	извест- вест- няка	
		Количество	Содержание Fe					
Обычный бакальский из бурого железняка	100,0	—	—	51,5	0,902	1,780	0,620	0,920
Офлюсованный известняком	80,8	19,2	0,70	44,8	0,807	2,060	0,091	0,880
Офлюсованный бакальскими флюсовыми сидеритовыми рудами	59,3	40,7	25,2	48,5	0,770	1,900	0,086	0,720
	63,7	36,3	22,0	47,8	0,774	1,920	0,087	0,740
	68,0	32,0	18,8	47,4	0,780	1,950	0,088	0,760

Отмеченное выше снижение расхода кокса при плавке агломератов, офлюсованных сидеритовыми рудами, связано с сокращением расхода известняка и уменьшением количества образующегося шлака. К сожалению, в работе не рассмотрены случаи спекания шихт, состоящих большей частью из сидеритовых руд.

С уменьшением запасов бурых железняков на Бакале такой вариант использования сидеритовых руд может стать одним из первостепенных. В работе также не изучалось влияние крупности сидеритовой руды на основные технологические показатели агломерационного процесса. Отсутствуют данные о влиянии содержания топлива в шихте на металлургические свойства агломерата.

С целью уточнения результатов, полученных в работе [121], и для восполнения отмеченных выше недостающих данных по агломерации сидеритовых руд сотрудниками ряда институтов (Урал НИИЧМ, Челябинский НИИМ, Уралмеханобр, ВНИИМТ, УПИ им. С.М. Кирова) были проведены специальные исследования по спеканию шихт, включающих сидеритовые руды, как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Основные результаты этих исследований рассмотрены ниже.

4.2. Лабораторные спекания сидеритовых руд

Агломерация, как возможный способ подготовки сидеритовых руд к доменной плавке, впервые была рассмотрена В.Я. Миллером в УралНИИЧМ еще в 1934 г. При этом были изучены основные показатели процесса спекания шихты, состоящей из одной сидеритовой руды и смеси сидеритовой руды с бурым железняком.

В 1958 г. под руководством профессора В.В. Михайлова (институт металлургии АН СССР, Уральский филиал) агломерация сидеритовых руд производилась с целью изучения процессов обессеривания и удаления из них углекислого газа перед последующей плавкой, а также для уточнения влияния содержания сидеритовой руды

в шихте на производительность агломерационной машины.

Опыты, проведенные на установке типа аглочаша по спеканию шихт, содержание сидеритовой руды в которых изменялось от 0 до 100%, позволили установить следующее. Насыпной вес агломерационной шихты при добавке к бурому железняку 30 и 80% сидеритовой руды повысился с 1370 соответственно до 1460 и 1520 кг/м³. Это привело к повышению производительности установки на 8–15%. Восстановимость агломератов с увеличением в шихте содержания сидеритовой руды несколько ухудшилась, несмотря на уменьшение содержания в них трудновосстановимого файалита, образованию которого препятствует наличие в агломерате оксидов магния и кальция. Удаление серы из агломерата, содержащего в шихте до 80% сидеритовой руды, происходило не менее чем на 83,5%. При этом была получена удовлетворительная механическая прочность агломератов. К некондиции был только отнесен агломерат, полученный из 100% бурого железняка.

Сотрудниками Челябинского НИИМ было изучено влияние крупности сидеритовой руды на показатели агломерационного процесса на лабораторной установке. В опытах проводили спекание сидеритовой руды крупностью 5–0, 10–0 и 12–0 мм. Химический состав сырых материалов приведен в табл. 4.3.

При спекании сидеритовой руды крупностью 5–0 мм установлено, что максимальная производительность установки, равная 1450 кг/(м²ч), получена при влажности шихты и содержании в ней углерода равными 5,5%. Показатель барабанного испытания составил 23%, а содержание монооксида железа — 12%.

Спекание сидеритовой руды крупностью 10–0 и 12–0 мм привело к изменению только количественных показателей. Так, с увеличением крупности сидеритовой руды оптимальное содержание топлива в шихте увеличилось до 6,0%, что связано с большими затратами теплоты на разложение более крупных кусков сидеритовой руды. Куски руды крупнее 5 мм не успевали полностью спекаться, что привело к снижению выхода годного.

Таблица 4.3

Химический состав сырых материалов

Компоненты агломерацион- ной шихты	Содержание, %									
	Fe _{общ}	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	S	ПМПП
Бакальская сидеритовая руда	34,15	15,65	29,84	6,78	2,18	4,62	8,32	1,80	0,24	28,10
Смесь соколовской руды (80%) и колошниковой пыли (20%)	56,32	56,00	23,36	9,04	2,27	4,03	2,34	0,37	0,91	0,55
Бакальский бурый железняк	41,39	51,10	7,26	15,16	4,16	4,14	2,91	2,40	0,30	11,23
Известняк	0,80	–	–	0,36	0,25	53,82	0,76	–	–	42,00

При крупности руды 5–0 мм выход годного агломерата составил 80%, а при крупности дробления 10–0 и 12–0 мм — соответственно 68 и 62% (значения взяты при оптимальном содержании топлива в шихте). Величина оптимальной влажности, при которой происходит хорошее окомкование шихты, с увеличением крупности руды уменьшается. Так, при крупности сидеритовой руды 5–0, 10–0 и 12–0 мм она составляет соответственно 5,5; 5,2 и 5,0%.

Это связано с уменьшением суммарной поверхности кусочков руды, а следовательно, и влаги, необходимой для полного смачивания шихты, образования капиллярных пленок между частицами и стягивания их в комочки [122]. Полученный агломерат имеет достаточную прочность. Барабанное число изменяется в пределах 20–25%.

Изучение влияния содержания возврата в шихте на процесс агломерации проводили путем спекания шихты с 20; 30 и 40% возврата. Как известно, наличие возврата в шихте способствует улучшению газопроницаемости слоя, формированию более прочной структуры, но уменьшает выход годного за счет повторного использования материала в процессе. Спеканию подвергали сидеритовые руды крупностью 5–0, 10–0 и 12–0 мм. Результаты спекания сидеритовой руды крупностью 10–0 мм с различным содержанием возврата в шихте приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

***Результаты опытов по спеканию сидеритовой руды
с различным содержанием возврата***

Содержание в шихте, %		Показатели процесса агломерации					Бара- банное число, %
воз- врата	топ- лива	высо- та слоя, мм	скорость спека- ния, мм/мин	выход годного агломе- рата, %	расход топлива, кг/т	производи- тельность, кг/(м ² ч)	
20	6,0	270	27,0	70,8	123	1300	21,5
30	6,0	270	27,0	75,0	112	1430	19,2
40	6,0	270	30,0	56,0	136	1240	25,2

Из приведенных данных следует, что наилучшие показатели

процесса агломерации (производительность установки, расход топлива и прочность агломерата) получены при содержании в шихте 30% возврата. При таком же содержании возврата получены высокие показатели по спеканию сидеритовой руды крупностью 5–0 и 12–0 мм. Максимальная производительность установки, равная 1490 кг/(м²ч) получена при крупности сидеритовой руды 10–0 мм. При крупности сидеритовой руды 5–0 и 12–0 мм производительность составила соответственно 1455 и 1420 кг/(м²ч).

На положительное влияние повышения количества в шихте мелкого возврата на процесс спекания указывают и авторы работы [123]. Увеличение производительности установки и получение более прочного и восстанавливаемого агломерата при содержании возврата в шихте до 30% авторы объясняют резким повышением механической прочности агломерата и снижением его хрупкости.

С целью отработки технологии спекания сидеритовых руд и изучения влияния различных технологических параметров на процесс спекания и качество получаемого агломерата сотрудниками Уралмеханобр и УГТУ–УПИ были проведены лабораторные исследования. Для этого были подготовлены пробы сидеритовой руды и бурого железняка крупностью 16–0, 12–0 и 8–0 мм. Использовались также высева обожженной сидеритовой руды крупностью 8–0 мм. Химический состав шихтовых материалов и физические свойства железорудных материалов приведены в табл. 4.5 и 4.6.

Крупность топлива и известняка составляла 3–0 мм. Подготовленное топливо дополнительно рассеивали на две фракции 3–1 и 1–0 мм. В опытах использовали коксик каждой крупности в соотношении 1:1.

Спекание шихт проводили в аглочаще диаметром 300 мм и высотой 500 мм [124]. Под колосниковой решеткой поддерживали постоянное разрежение, равное 4900 Па. Это соответствовало практической величине разрежения, создаваемого на промышленных агломашинах. Шихту перед загрузкой в аглочащу подогревали до температуры 50–54 °С. Температуру в слое измеряли платиновыми термодарами, располагаемыми на высоте 170 и 270 мм от колосника, и с помощью потенциометра КСП–4.

Таблица 4.5

Химический состав шихтовых материалов

Материал	Содержание, %								
	Fe	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	P	S	ПМПП
Сидеритовая руда	31,00	38,20	2,54	6,64	10,00	1,95	0,02	0,23	36,22
Бурый железняк	43,20	0,53	0,62	17,88	1,54	4,39	0,08	0,05	9,70
Высева обожженной сидеритовой руды	41,60	11,20	2,06	8,49	13,50	2,21	0,01	0,01	11,60
Известняк	—	1,28	53,96	1,50	0,42	0,65	0,01	0,05	42,17
Коксик (зола)	14,61	—	4,15	47,16	1,62	11,56	—	0,01	—

Примечание. Технический анализ коксика: 14,34% А^С; 0,51% Л^С; 0,14% W^P

Таблица 4.6

Физические свойства железорудных материалов

Показатель	Сидеритовая руда (фракции, мм)			Бурый железняк (фракции, мм)			Высев
	16–10	12–10	8–0	16–10	12–10	8–0	8–0
Содержание, %, фракции, мм:							
>12	7,8	—	—	4,7	—	—	—
12–10	7,1	10,6	—	2,9	3,3	—	—
10–8	13,0	13,3	—	6,3	7,2	—	—
8–6	23,0	27,2	32,4	15,7	18,9	20,0	26,4
6–3	5,6	6,1	9,4	19,5	5,9	10,0	5,8
3–0	43,5	42,8	58,2	50,5	64,7	70,0	67,8
Плотность, т/м ³	1,92	1,93	1,91	1,59	1,56	1,50	1,58
Угол естественного откоса, град	36,7	30,6	27,5	25,6	21,6	20,5	33,7

Полученный спек охлаждали до 100 °С потоком воздуха при скорости фильтрации 0,55 м/с. Охлажденный спек дважды сбрасывали с высоты 2 м, а образовавшиеся куски рассеивали на ситах с размерами ячеек 5, 10, 25 и 40 мм. За годный агломерат принимали выход фракции > 10 мм. Прочность агломерата оценивали по ГОСТ 15137–77, а разрушаемость при восстановительно-тепловой обработке — по ГОСТ 19575–74.

Чтобы изучить при минимальном числе опытов влияние крупности руды, расхода топлива, высоты спекаемого слоя, а также соотношение сидеритовой руды и бурого железняка в шихте на показатели процесса спекания, был применен один из методов планирования эксперимента — метод крутого восхождения [125].

За параметры оптимизации приняты: V_1 — удельная производительность процесса, т/(м²ч); V_2, V_3 — показатели сопротивления удару (x) и истиранию (x_1). Уровни факторов и интервалы варьирования приведены в табл. 4.7, матрица планирования и результаты опытов — в табл. 4.8.

Таблица 4.7

Уровни факторов и интервалы варьирования

Фактор	Уровень факторов			Интервал варьирования
	–1	0	+1	
\bar{x}_1 – крупность руды, мм	8–0	12–0	16–0	0–4
\bar{x}_2 – расход твердого топлива, %	6,0	6,5	7,0	0,5
\bar{x}_3 – высота спекаемого слоя, мм	400	450	500	50
\bar{x}_4 – соотношение сидеритовой руды и бурого железняка в шихте, %	80:20	70:30	60:40	10

Таблица 4.8

Матрица планирования и результаты исследований

Но- мер опыта в по- рядке их реа- лиза- ции	\bar{x}_1		\bar{x}_2		\bar{x}_3		\bar{x}_4		\bar{x}_5 ($\bar{x}_1 \bar{x}_2 = \bar{x}_3 \bar{x}_4$)	\bar{x}_6 ($\bar{x}_1 \bar{x}_3 = \bar{x}_2 \bar{x}_4$)	\bar{x}_7 ($\bar{x}_2 \bar{x}_3 = \bar{x}_1 \bar{x}_4$)	Параметр оптимизации		
	код	мм	код	%	код	мм	код	%	код	код	код	$y_{1,2}$ т/(м ² ч)	y_2 , %	y_3 , %
8	+	16-0	+	7,0	-	400	-	60-40	+	-	-	0,98	78,0	6,0
3	-	8-0	-	6,0	-	400	-	60-40	+	+	+	1,11	76,3	5,0
6	+	16-0	-	6,0	-	400	+	80-20	-	-	+	1,01	73,7	6,8
5	-	8-0	+	7,0	-	400	+	80-20	-	+	-	0,82	77,0	4,8
2	+	16-0	+	7,0	+	500	+	80-20	+	+	+	1,00	75,3	7,3
4	-	8-0	-	6,0	+	500	+	80-20	-	-	-	0,97	77,3	5,3
1	+	16-0	-	6,0	+	500	-	60-40	-	+	-	1,03	76,3	6,7
7	-	8-0	+	7,0	+	500	-	60-40	-	-	+	0,91	78,3	4,7

Уравнения регрессии имеют следующий вид:

$$y_1 = 0,978 + 0,029\bar{x}_1 - 0,051\bar{x}_2 - 0,001\bar{x}_3 - 0,029\bar{x}_4 + 0,036\bar{x}_5 + 0,011\bar{x}_6 + 0,029\bar{x}_7;$$

$$y_2 = 76,525 - 0,700\bar{x}_1 + 0,625\bar{x}_2 + 0,275\bar{x}_3 - 0,700\bar{x}_4 + 0,200\bar{x}_5 - 0,275\bar{x}_6 - 0,625\bar{x}_7;$$

$$y_3 = 5,825 + 0,875\bar{x}_1 - 0,800\bar{x}_2 + 0,175\bar{x}_3 + 0,225\bar{x}_4 + 0,075\bar{x}_5 + 0,125\bar{x}_6 + 0,125\bar{x}_7.$$

Исходя из знаков коэффициентов регрессии и их абсолютной величины (рассматриваются только значимые коэффициенты в уравнениях регрессии), можно сделать следующие выводы о влиянии факторов на параметры оптимизации:

- с укрупнением руды от 8–0 до 16–0 мм увеличивается удельная производительность агломерационной установки, так как коэффициент при \bar{x}_1 в уравнении для Y_1 положителен, но отрицательно влияет на прочность агломерата (ГОСТ 15137–77);

- с уменьшением расхода топлива от 7 до 6% возрастает удельная производительность установки (коэффициент регрессии $\bar{x}_2 = -0,051$), но ухудшается прочность агломерата на истирание (коэффициент $\bar{x}_2 = -0,8$ в уравнении для Y_3);

- влияние фактора высоты слоя на параметры оптимизации незначительно, так как все коэффициенты \bar{x}_3 в уравнениях регрессии незначимы (в принятом диапазоне варьирования — 400–500 мм);

- уменьшение содержания сидеритовой руды в шихте дает такой же прирост удельной производительности, как и увеличение крупности руды (коэффициенты регрессии этих факторов приблизительно равны по абсолютной величине и противоположны по знаку);

- наибольшее влияние на изменение удельной производительности оказывает изменение расхода твердого топлива в шихте (коэффициент при \bar{x}_2 в уравнении для Y_1 наибольший по абсолютной величине);

– на производительность установки оказывает влияние совместное взаимодействие ряда факторов: крупности руды и расхода твердого топлива ($\bar{x}_1\bar{x}_3 = \bar{x}_5$); высоты слоя и соотношения руды и бурого железняка ($\bar{x}_3\bar{x}_4 = \bar{x}_5$); расхода топлива и высоты слоя ($\bar{x}_2\bar{x}_3 = \bar{x}_7$); крупности руды и соотношения руды и бурого железняка ($\bar{x}_1\bar{x}_4 = \bar{x}_7$).

Средний химический состав агломерата, полученный в результате реализации матрицы планирования, следующий, мас. %: 42,5 Fe; 16,8 FeO; 11,9 CaO; 12,9 SiO₂; 0,12 C_{ТВ}; 0,037 S; 0,042 P; 1,31 MnO; CaO/SiO₂ = 0,97.

Влияние расхода топлива и высоты слоя изучали при спекании сидеритовой руды и бурого железняка крупностью 8–0 мм и соотношении 80:20%. Результаты опытов приведены в табл. 4.9 и 4.10 (№ опыта 5, 4, 10, 14, 16).

Таблица 4.9

Результаты опытов по спеканию

Номер опыта	Расход топлива, %	Высота слоя шихты, мм	Скорость фильтрации, м/с	Вертикальная скорость спекания, мм/мин	Удельная производительность, т/(м ² ч)
5	7,0	400	0,71	21,3	0,82
4	6,0	500	0,70	23,5	0,97
10	5,0	500	0,68	23,9	1,08
16	4,5	500	0,67	25,4	1,13
14	4,8	700	0,51	20,5	0,92

Видно, что снижение расхода твердого топлива и повышение слоя до 500 мм благоприятно сказываются на показателях процесса спекания.

Так, при уменьшении расхода топлива от 7,0 до 4,5% и повышении высоты слоя от 400 до 500 мм вертикальная скорость спекания возрастает от 21,3 до 25,4 мм/мин. Это приводит к увеличению удельной производительности установки от 0,82 до 1,13 т/(м²ч) или на 37%.

Таблица 4.10

Физические и прочностные характеристики агломератов

Номер опыта	Содержание, %, фракции, мм					Прочность [*]		Пористость, %		Прочность при восстановлении ^{**}			
	>40	40–25	25–10	10–5	5–0	x	x ₁	откры- тая	закры- тая	x ₁	x ₂	x ₃	R _x
5	11,5	16,7	46,8	14,0	11,0	77,0	4,8	10,0	18,5	92,8	1,5	2,5	4,3
4	10,4	19,8	45,2	13,7	10,9	77,3	5,3	6,8	15,8	89,4	2,4	2,2	8,5
10	9,1	16,6	44,1	15,9	14,3	74,7	4,7	12,9	14,6	88,8	2,3	2,7	9,5
16	7,7	16,3	38,2	21,3	16,5	73,7	4,6	10,7	11,0	89,1	2,3	2,2	8,7
14	14,5	18,6	36,2	16,4	14,2	75,0	5,0	7,8	19,5	87,1	2,9	3,3	5,4
9	9,5	13,4	43,9	18,8	14,4	74,7	5,0	12,6	16,5	89,6	2,6	3,2	5,3
11	6,0	15,8	36,5	23,0	18,7	73,3	8,4	11,9	22,5	80,6	5,1	5,5	9,4
12	7,2	10,8	45,9	19,1	17,0	72,7	6,7	7,3	18,0	78,9	8,2	4,5	6,6

* По ГОСТ 15137–77

** По ГОСТ 19575–74

Дальнейшее снижение расхода твердого топлива при данных высоте слоя и условиях спекания нежелательно, так как заметно повышается содержание мелочи 5–0 мм в агломерате, а механическая прочность его достигает оптимальной величины. Так, при расходе топлива 4,5% и высоте слоя 500 мм показатель сопротивления удару (x) равен 73,7%, а истиранию (x_1) – 4,6%.

Это в какой-то степени подтверждается данными опыта № 14, когда высота слоя была увеличена до 700 мм, расход топлива составил 4,8%, а разрежение под колосниковой решеткой оказалось недостаточным, всего 5000 Па вместо 6000 Па. Вследствие снижения вертикальной скорости спекания до 20,5 мм/мин из-за повышенного сопротивления спекаемого слоя (скорость фильтрации снизилась до 0,51 м/с) удельная производительность установки упала до 0,92 т/(м²ч). Следует отметить, что по содержанию мелочи 5–0 мм и механической прочности агломерат характеризовался удовлетворительными показателями. Так, по данным рассева после сбрасывания в агломерате содержалось 14,2% мелочи 5–0 мм, а показатели x и x_1 соответственно были равны 75 и 5% при высоте спекаемого слоя 500 мм. После обеспечения высокой газопроницаемости путем улучшения окомкования шихты и повышения разрежения в газоотводящей системе можно будет сохранить достигнутую производительность агломашины и перейти на спекание шихты с высотой слоя более 500 мм. С переходом на более высокий слой следует ожидать экономии твердого топлива при достаточно удовлетворительных прочностных характеристиках агломерата.

Повышение высоты спекаемого слоя от 400 до 500 мм при одновременном снижении расхода топлива от 7,0 до 4,5% способствует увеличению окисленности агломерата.

Содержание монооксида железа в агломерате уменьшилось от 17,3 до 9,4%, т.е. практически вдвое. Снижение теплового уровня процесса спекания привело к некоторому (с 4,3 до 8,7%) росту восстановимости агломерата при сохранении достаточно высокой прочности при восстановлении (см. табл. 4.10). Особо следует отметить

высокую стойкость агломерата на истирание в процессе восстановительно-тепловой обработки. Так, показатель истираемости (x_3) во всех анализируемых опытах не превышал 3,3%.

С целью уточнения показателей спекания при уменьшении крупности руды и содержания ее в шихте проведены спекания шихт, содержащих сидеритовую руду и бурый железняк крупностью 16–0 и 8–0 мм в соотношении 60:40 и 80:20%. Расход топлива и высота слоя принимались постоянными и равными 5% и 500 мм соответственно. Результаты опытов приведены в табл. 4.10 (опыты № 9, 11, 12) и 4.11.

Таблица 4.11

Результаты опытов по спеканию

Номер опыта	Крупность руды, мм	Соотношение сидеритовой руды и бурого железняка, %	Скорость фильтрации, м/с	Вертикальная скорость спекания, мм/мин	Удельная производительность, т/(м ² ч)
9	8–0	60:40	0,52	24,40	1,13
10	8–0	80:20	0,56	23,90	1,08
11	16–0	80:20	0,69	25,13	1,16
12	16–0	60:40	0,63	25,10	1,18

Из данных табл. 4.10 следует, что при изменении крупности руды от 16–0 до 8–0 мм независимо от соотношения сидеритовой руды и бурого железняка уменьшается удельная производительность установки, причем более значительно (от 2,5 до 7,0%) — при повышенном содержании (80%) сидеритовой руды в шихте.

Производительность снижается в основном из-за замедления вертикальной скорости спекания. Скорость спекания шихты, содержащей 60% сидеритовой руды и 40% бурого железняка крупностью 16–0 мм (опыт № 12), составила 25,1 мм/мин, в то время как при уменьшении крупности руды до 8–0 мм и сохранении их соотношения скорость снизилась до 24,4 мм/мин. С увеличением содержания

руды в шихте от 60 до 80% при той же крупности скорость спекания еще падает, что связано с уменьшением газопроницаемости спекаемого слоя. Это подтверждается и данными о скорости фильтрации (см. табл. 4.11). Таким образом, снижение крупности спекаемой руды, как сидеритовой, так и бурого железняка, приводит к замедлению процесса спекания.

При снижении крупности руды, поступающей на агломерацию, прочностные свойства агломерата улучшаются. Так, выход мелочи 5–0 мм при расसेве после разрушения агломерата методом сбрасывания при изменении крупности от 16–0 до 8–0 мм сидеритовой руды и бурого железняка при их соотношении 60:40% уменьшается от 17,0 до 14,4%. При большем содержании сидеритовой руды разница в количестве мелочи 5–0 мм возрастает. О более высокой прочности агломерата, полученного при спекании сравнительно мелкой руды, свидетельствуют данные испытаний по ГОСТ 15137–77. Наблюдается та же закономерность: чем больше содержание в шихте сидеритовой руды, тем выше разница в показателях прочности агломерата. В целом агломерат из сидеритовой руды и бурого железняка, особенно при крупности 8–0 мм, характеризуется сравнительно высокой механической прочностью и не уступает агломерату из магнетитовых концентратов и руд.

Особо следует отметить высокую прочность анализируемого агломерата при восстановительно — тепловой обработке. Показатель прочности (x_1) для всех рассматриваемых агломератов составляет 78,9–89,6%, а показатель истираемости (x_3) не превышает 5,5% (см. табл. 4.10), что можно объяснить особенностями химического состава агломерата в частности, повышенным количеством в нем оксида магния. При содержании 80% сидеритовой руды в шихте оксида магния в агломерате содержится 9,4–9,7%. Известно, что магнезиальные агломераты характеризуются повышенной прочностью в горячем состоянии, т.е. в меньшей степени разрушаются при восстановлении [48]. Влияние крупности сидеритовой руды и бурого железняка и их соотношения в шихте проявляется и в температурном

уровне спекания. Анализ термограмм опытов № 9–12 показал, что с увеличением содержания сидеритовой руды снижается максимальная температура в спекаемом слое независимо от крупности руды. Так, при увеличении в шихте содержания сидеритовой руды крупностью 8–0 мм от 60 до 80% температура в измеряемых точках слоя снизилась от 1330–1380 до 1290–1245 °С.

Данные расчетов высоты зоны горения и зоны теплообмена [126], выполненные по методике [127], показали, что величина зоны горения, а следовательно, и продолжительность пребывания шихты при максимальных температурах зависят от крупности спекаемой руды и соотношения сидеритовой руды и бурого железняка (табл. 4.11). Так, при снижении крупности руды от 16–0 до 8–0 мм и соотношении руд 60:40% (опыты № 9 и 12) зона горения на первом горизонте снижается от 28,9 до 24,4 мм, а на втором, наоборот, повышается от 23,2 до 26,8 мм. При увеличении содержания сидеритовой руды до 80% и снижении ее крупности возрастает величина зоны горения на обоих горизонтах (опыты № 10 и 11). Следует отметить, что на втором горизонте размеры зоны горения больше для условий спекания шихт, содержащих сидеритовую руду крупностью 8–0 мм (опыт № 10). Примерно такая же закономерность наблюдается и для зоны теплообмена в рассматриваемых опытах.

4.3. Промышленные спекания сидеритовых руд

Промышленных исследований по спеканию шихт, содержащих сидеритовую руду, проведено явно недостаточно. Большая часть их приходилась на период 1960–1965 гг. Практически до 1975 г. никаких существенных изменений в технологии производства агломерата на Бакальской агломерационной фабрике и в конструктивном оформлении агломерационных машин не наблюдалось. В связи с этим основные показатели агломерационного процесса, достигнутые здесь, явно отставали от показателей работы передовых агломерационных

фабрик нашей страны. И только за период 1972–1980 гг. сотрудникам институтов ВНИИМТ и УПИ им. С.М. Кирова, предприятия Урал-энергочермет совместно с работниками Бакальского рудоуправления (БРУ) в результате проведенных обширных научно-поисковых работ были разработаны и частично внедрены в производство радикальные мероприятия, позволившие коренным образом изменить как конструктивные, так и технологические параметры работы агломерационных машин.

Агломерационная фабрика Бакальского рудоуправления представляла собой предприятие с невысокими технико-экономическими показателями работы и производительностью порядка 2,1 млн. т агломерата в год. Средний расход топлива в условном исчислении на фабрике составлял 100 кг/т агломерата, а расход дефицитного крупного кокса — 46,6 кг/т агломерата.

Таблица 4.12

***Конструктивная характеристика агломашин
и эксгаустеров до реконструкции***

Рассматриваемые параметры	Номера агломашин	
	1, 2	3,4
Площадь спекания агломашины, м ²	62,5	56,0
Длина и ширина агломашины, м×м	31,25×2	25,00×2,25
Длина зажигательного горна, м	4,75	4,75
Число вакуум-камер, шт	16	13
Сечение рукавов вакуум-камер, мм×мм	650×650	650×650
Размеры сборного коллектора, мм×мм/м ²	4000×3000	Ø2500
	13,2	4,9
Размеры коллектора перед пылеуловителями, мм/м ²	Ø2000	Ø2500
	3,14	4,9
Размеры газоходов перед эксгаустером, мм×мм/м ²	1200×1400	1200×2000
	2×1,68	2×2,4
Размеры газохода после эксгаустера, мм/м ²	Ø1200	Ø 1500
	1,14	1,77
Тип эксгаустера	Д–3500–13	Д–3500–13
Диаметр ротора, мм	Ø 2080	Ø 2080
Ширина ротора, мм	402	402

Агломерационные машины для спекания железорудных материалов расположены в двух корпусах. Две машины (№ 1, 2) имеют площадь спекания $62,5 \text{ м}^2$, а две другие (№ 3, 4) — $56,0 \text{ м}^2$ (табл. 4.12). Шихта из дозировочного отделения по транспортерам поступает в бункера корпуса агломерации, из которых барабанными питателями загружается на агломерационные ленты. Отходящие газы через вакуум-камеры отводятся газоходами размером $0,65 \times 0,65 \text{ м}$ в сборный коллектор, затем проходят очистку от пыли в стояке диаметром 3740 мм и в двух циклонах диаметром 2200 мм . Эксгаустером типа Д-3500-13 газы выбрасываются в дымовую трубу.

Исследованиями, проведенными на агломашине № 1, установлено следующее. Наибольшие относительные подсосы воздуха наблюдались в головной ($0,75$) и разгрузочной ($0,65$) частях машины. На остальной длине (камеры 5–13) уровень подсосов не опускался ниже $0,45$. Потеря давления в слое (2590 Па) оказалась меньше половины общих потерь давления (5395 Па), в то время как на других фабриках расходуется в слое до $70\text{--}80\%$ общего давления. Среднее количество отсасываемых эксгаустером газов составило $57,5 \text{ м}^3/\text{с}$, а температура на всасе — $80\text{--}100^\circ\text{С}$. В этих условиях эксгаустер создавал разрежение в пределах $5395\text{--}6375 \text{ Па}$, т.е. возможности его при низком КПД (меньше 50%) были исчерпаны полностью. Малую величину гидравлического сопротивления спекаемого слоя можно объяснить его высокой газопроницаемостью. Тракт в целом также характеризовался повышенным гидравлическим сопротивлением (2650 Па), связанным с высоким сопротивлением малоэффективных пылеочистных устройств (1275 Па) и зауженным сечением газового тракта от сборного коллектора до эксгаустера (1370 Па). Наблюдалась высокая величина подсосов в систему тракта эксгаустера (около 60%). С целью повышения технико-экономических показателей работы агломашины было рекомендовано сократить подсосы воздуха в тракт эксгаустера до 45% путем замены шланговых уплотнений пружинными, а также увеличить сечение газового тракта в $1,5\text{--}2,0$ раза. Проведенные расчеты показали, что только реализация этих

мероприятий должна позволить увеличить производительность агломашины на 20%. Существенного улучшения работы агломашины можно было ожидать после замены существующего эксгаустера эксгаустером типа Д–6500–11–3. Для этого необходимо было заменить и существующие газоочистные устройства. В результате можно было ожидать повышение производительности агломашины на 40%.

Химический состав агломерата и компонентов шихты, используемых в период испытаний, приведен в табл. 4.13, а технологические показатели работы агломашины — в табл. 4.14.

Таблица 4.13

Химический состав железорудных материалов

Компоненты	Содержание, мас.%									
	Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	P	ПМПП	H ₂ O
Бурый железняк	43,86	—	15,7	0,75	6,0	1,2	0,04	0,07	11,7	12,1
Сидеритовая руда	33,60	—	10,2	3,8	4,4	6,4	0,35	0,02	26,9	7,5
Агломерат	41,70	13,78	14,85	15,4	—	—	0,083	—	—	—

Таблица 4.14

***Технологические показатели работы агломашин
в период испытаний***

Основные показатели	Единицы измерения	Значения
Состав шихты:		
бурый железняк	%	50,8
сидеритовая руда	%	22,8
концентрат михайловский + окалина	%	3,7
известняк	%	15,7
топливо	%	7,6
Количество возврата в шихте	%	22–30
Содержание влаги в шихте	%	10,5
Насыпной вес шихты	т/м ³	1,4

Основные показатели	Единицы измерения	Значения
Высота слоя	мм	300
Скорость движения аглоленты	мм/мин	2,75
Вертикальная скорость спекания	мм/мин	26,3
Удельная производительность	т/(м ² ч)	1,1
Производительность агломашины в смену	т	510
Удельный расход природного газа	м ³ /т	11,8

Результаты исследования показали, что продукты горения над слоем в горне (вакуум-камеры 1–3) состоят в среднем из 86% N₂, 8% CO₂ и 6% O₂. Анализ состава газа на границе слой-постель (табл. 4.15) показал, что содержание CO₂ и CO при прохождении слоем горна увеличивалось соответственно до 22,7 и 1,8%.

Таблица 4.15

***Изменение состава газа по длине машины
(на границе слой – колосник)***

Номер вакуум-камер	Содержание, мас.%			
	CO ₂	CO	O ₂	N ₂
1	15,8	1,0	5,0	78,2
2	20,4	1,4	2,2	76,0
3	22,7	1,8	1,8	73,7
4	20,8	2,0	4,7	72,5
5	19,0	1,9	7,4	71,7
6	19,0	1,9	7,8	71,3
7	19,0	1,9	7,9	71,2
8	19,2	1,9	7,9	71,0
9	19,4	2,0	7,6	71,0
10	19,8	2,5	6,8	70,9
11	20,4	2,9	6,0	70,7
12	20,8	2,7	6,0	70,5
13	21,0	2,4	6,7	69,1
14	19,8	2,1	6,0	72,1
15	18,8	1,9	6,1	73,2
16	17,6	2,8	6,2	73,4

Начиная с 4 вакуум-камеры, содержание CO_2 и CO возрастало медленно вследствие интенсификации горения топлива за счет повышения температуры поступающего в зону горения воздуха. На последних вакуум-камерах машины имело место некоторое падение содержания рассматриваемых составляющих, что характерно для всех агломерационных машин. Содержание O_2 по длине машины (вакуум-камеры 5–16) изменялось в узких пределах (6–8%). Характер изменения содержания O_2 и его уровень при прохождении слоев зажигательного горна не отличался от обычного. По мере перемещения газов из плоскости колосников в вакуум-камеры существенно изменялся их состав за счет подсасываемого воздуха. Возрастало содержание в газе O_2 до 13–16%, содержание CO_2 снижалось до 7–11%, а CO — до 0,5–1,5%. Основные параметры работы агломашины приведены в табл. 4.16.

Таблица 4.16

Основные параметры работы агломашины

Наименование	Единица измерения	Значение
Разрежение:		
на границе слой – колосник	Па	2590
в вакуум-камерах	Па	2745
в коллекторе	Па	3040
перед пылеуловителем	Па	4120
перед эксгаустером	Па	5395
Гидравлическое сопротивление: (потери давления)		
слой	Па	2590
колосники	Па	155
тракт	Па	2650
пылеуловитель	Па	1275
газоходы	Па	1370

Наименование	Единица измерения	Значение
Температура газа:		
в вакуум-камерах	°C	80–100
в коллекторе	°C	105
перед эксгаустером	°C	98
в плоскости колосников	°C	233
Плотность газа:		
на выходе из слоя	кг/м ³	1,259
перед эксгаустером	кг/м ³	1,279
Увеличение объема газа в слое	м ³ /м ³	0,42
Скорость фильтрации	м/с	0,275
Подсосы воздуха	м ³ /м ³	0,575
Коэффициент выхода годного агломерата из шихты	кг/кг	0,51
Удельный расход воздуха на спекание	м ³ /т	430

Была произведена реконструкция агломашины № 1. Спекательные тележки шириной 2,0 м заменили на тележки шириной 2,5 м. Высоту бортов тележек увеличили с 300 до 430 мм. Эксгаустер типа Д–3500–13 с уширенными лопатками заменили на эксгаустер типа Д–6500–11–3, увеличили размеры газоотводящего тракта перед циклонами, а также до и после эксгаустера.

По предложению сотрудников ВНИИМТ существующий зажигательный горн заменили новым конструкции ВНИИМТ.

Для аглофабрики проектная длина горна составляла 6,0 м. С целью экономии топлива отапливается лишь 5,4 м длины, т.е. лишь 80% площади горна. Остальная его часть выполнена в виде низкорасположенной арки, уменьшающей потери теплоты в результате излучения от поверхности слоя. Боковое расположение горелок и арочный свод обеспечивают удобство в обслуживании и эксплуатации горна,

его высокую стойкость. Горн оборудован шестью двухпроводными горелками типа ГНП–9 в короткофакельном исполнении. Шихта в период испытаний состояла из бурого железняка 47,2% (708 кг/т); сидеритовой руды 23,6% (352 кг/т); отсева обожженной сидеритовой руды 1,9% (28 кг/т); окалина 5,9% (88 кг/т); известняка 13,6% (204,3 кг/т); твердого топлива 7,8% (116,7 кг/т). Состав компонентов шихты был следующий (табл. 4.17). Гранулометрический состав шихты и ее компонентов приведен в табл. 4.18.

Таблица 4.17

Химический состав компонентов шихты

Наименование компонента	Содержание, мас.%						
	FeO	SiO ₂	CaO	S	ПМПП	H ₂ O	A
Бурый железняк	43,3	15,5	2,8	–	11,3	13,0	–
Сидеритовая руда	31,8	7,6	3,6	0,43	28,7	6,2	–
Отсев обожженной сидеритовой руды	45,6	–	–	–	4,7	2,0	–
Окалина	67,2	1,7	–	–	–	6,3	–
Известняк	–	1,0	52,2	–	42,0	1,9	–
Твердое топливо (коквик)	–	–	–	1,41	–	13,7	19,9
Зола топлива	8,8	50,8	5,6	–	–	–	–

Таблица 4.18

Гранулометрический состав агломерационной шихты и ее компонентов

Наименование материала	Содержание, %, фракции, мм			
	+10	10–5	5–3	3–0
Шихта	22,5	22,4	15,8	39,3
Сидеритовая руда	21,5	19,4	14,2	44,9
Известняк	–	6,0	5,5	88,5
Топливо	–	3,6	6,3	90,1

Из табл. 4.17 видно, что железорудная часть агломерационной шихты состоит из бурого железняка и сидеритовой руды. Это обуславливает высокие затраты теплоты на процесс спекания агломерата. Другой особенностью спекаемой шихты (табл. 4.18) является наличие в ней значительного числа крупных фракций. В результате обожженные кусочки сидеритовой руды не успевают полностью прореагировать с жидким расплавом.

Что касается сравнения состава газа при спекании слоев высотой 300 и 430 мм обращает на себя внимание значительное увеличение содержания CO_2 (с 19,0–21,0 до 25,0%), CO (с 2,0–2,5 до 3,2–3,5%) и снижение содержания O_2 (с 6,0–8,0 до 3,6–3,8%) в газе, выходящем из слоя в основном периоде агломерации. По-видимому, это можно объяснить увеличением толщины зоны горения. Рост содержания связан с увеличением доли сидеритовой руды в шихте (табл. 4.19). Существенно изменился и состав газа в вакуум-камерах, что, прежде всего, связано со значительным повышением газоплотности элементов тракта. Так, содержание CO_2 составило 14,0–19,0%, CO — 2–3%, а O_2 — 8–12%.

Таблица 4.19

***Изменение состава железорудной части
агломерационной шихты***

Наименование компонентов шихты	Состав шихты в разные периоды исследований							
	1		2		3		4	
	кг/т	%	кг/т	%	кг/т	%	кг/т	%
Бурый железняк	756,2	67,8	691,1	61,6	616,4	55,9	578,0	51,2
Сидеритовая руда	357,5	32,2	424,4	37,8	455,3	41,2	471,0	41,8
Михайловский концентрат	—	—	—	—	7,4	0,7	43,0	3,8
Высева сиде- ритовой руды	—	—	7,3	0,6	24,3	2,2	36,2	3,2
Всего сырья	1113,7	100,0	1122,8	100,0	1103,4	100,0	1128,2	100,0

Параметры работы агломашины до и после реконструкции приведены в табл. 4.20.

Таблица 4.20

Основные параметры работы агломашины

Сравниваемые параметры	Агломашина № 1	
	до рекон- струкции	после рекон- струкции
Площадь спекания, м ²	62,5	78,1
Тип эксгаустера	Д-3500	Д-6500
Высота слоя шихты, мм	300	430
Удельная производительность, т/(м ² ч)	1,10	1,29
Насыпной вес шихты, кг/м ³	1400	1550
Коэффициент выхода годного агломерата из шихты, кг/кг	0,51	0,60
Разрежение, Па:		
на границе слой – колосники	2590	5590
в вакуум-камерах	2745	5885
коллекторе	3040	6670
перед пылеуловителем	4120	7850
перед эксгаустером	5395	10005
Гидравлическое сопротивление, Па:		
слоя	2590	5590
колосников	155	295
тракта	2650	4120
пылеуловителя	1275	2160
газоходов	1370	1960
Коэффициент полезного использования напора, создаваемого эксгаустером	0,480	0,558
Температура, °С:		
в вакуум-камерах	90–180	90–360
перед пылеуловителем	105	140
перед эксгаустером	98	130
Увеличение объема газа в слое, м ³ /м ³	0,42	0,42
Скорость фильтрации, м/с	0,293	0,347
Подсосы воздуха, м ³ /м ³	0,546	0,416
Производительность эксгаустера, м ³ /мин	3450	3910

Уплотнение газоотводящего тракта и замена существующего эксгаустера позволили значительно повысить разрежение в вакуум-камерах и перепад давления в слое, несмотря на увеличение площади спекания. Скорость фильтрации воздуха повысилась с 0,293 до 0,347 м/с при увеличении высоты слоя с 300 до 430 мм. Если температура газа в первых десяти вакуум-камерах после реконструкции машины № 1 практически не изменилась (50–60 °С), то на последних шести — заметно возросла (со 100 до 300 °С). Соответственно увеличилась и температура газа перед эксгаустером с 98 до 130 °С. Это связано с расширением зоны горения и герметизацией агломашины.

Высокая эффективность высокослойного спекания шихты в условиях БРУ и имеющиеся резервы повышения мощности эксгаустеров подтвердили целесообразность увеличения высоты слоя шихты до 500–550 мм [128].

С целью обоснования замены значительных расходов дефицитных и дорогостоящих крупных фракций кокса тощими углями были проведены лабораторные исследования (табл. 4.21) по спеканию шихты, в состав которой входил тощий уголь Краснобродского месторождения следующего состава, мас. %: 91,53 C^Г, 3,84 H^Г, 2,32 N^Г, 1,93 O₂^Г, 3,2 A^С, 9,25 V^Г, 0,36 S^Г.

Таблица 4.21

***Результаты опытов по спеканию шихт,
содержащих различное количество тощих углей***

Содержание угля в топливной части шихты, %	Основные параметры спекания			
	Вертикальная скорость процесса спекания, мм/мин	Содержание фракции 5–0 мм в спеке после сбрасывания	Выход годного агломерата из спека, %	Удельная производительность установки, т/(м ² ч)
0	17,4	21,1	55,9	1,073
32	18,4	18,8	58,0	1,170
58	20,2	19,1	57,7	1,265
68	20,0	18,4	59,6	1,288
100	19,6	18,0	59,0	1,282

Из таблицы видно, что при увеличении содержания угля в топливной части шихты показатели спекания даже несколько улучшаются. Промышленные испытания показали, что даже относительно небольшой расход тощих углей позволяет получить значительный экономический эффект.

Реконструкция трех агломашин с повышением высоты слоя до 430 мм привела к дополнительному снижению расхода топлива в условных единицах примерно на 8%. Несмотря на увеличение доли сидеритовой руды в шихте расход топлива снизился на 11,2% в результате внедрения нового режима зажигания, улучшения помола топлива и автоматической стабилизации его расхода в дозирочном отделении.

Проведены промышленные исследования по спеканию, включающие три периода, отличающиеся между собой содержанием отдельных компонентов шихты (табл. 4.22).

Таблица 4.22

Содержание в шихте отдельных компонентов (мас.%)

Компоненты	Период исследований		
	1	2	3
Бурый железняк	49,2	45,3	32,2
Сидеритовая руда	22,6	24,4	31,2
Отсев обожженной сидеритовой руды	—	2,0	3,0
Михайловский концентрат	—	—	9,0
Окалина	—	6,1	5,2
Известняк	17,0	14,8	13,4
Твердое топливо	7,4	7,4	6,0

Анализ экспериментальных данных по составу газа, покидающего слой и вакуум-камеры, показал, что под горновым устройством закономерно увеличивается содержание CO_2 , CO и уменьшается содержание O_2 в газе. Это связано с появлением зоны горения твердого топлива и последующей интенсификацией его горения.

После горнового устройства наблюдается некоторое снижение содержания CO_2 в газе, затем имеет место четко выраженный период стабилизации состава отходящих газов (5–13 выкуум-камеры). В заключительном периоде процесса спекания, по мере выклинивания зоны горения твердого топлива, растет содержание O_2 в газе и уменьшается содержание CO и CO_2 .

Сопоставление данных по содержанию CO_2 в газе, покидающий слой спекаемой шихты, позволяет заключить, что в 1 и 3 периодах исследований агломашины работали с недопеком шихты (~22% CO_2). Ориентировочная оценка, выполненная по расходу газа на последних вакуум-камерах и содержанию в нем CO_2 и CO показывает, что потери углерода со спеком составляют по периодам соответственно 7,6; 4,8 и 7,3 кг С/т агломерата. Часть этого углерода циркулирует с потоком возврата, а часть теряется с агломератом. Имеют место потери углерода с агломератом (1,5–2,5 кг С/т) вследствие механического недожога, обусловленного заплавлением частиц топлива в зоне образования расплава. Во 2 и 3 периодах исследований увеличилось содержание CO_2 и CO в газе (до 23–25 и до 3–4%) и уменьшилось содержание O_2 . Это связано с изменением состава шихты. Так как основность шихты оставалась постоянной, а расход известняка даже несколько уменьшился, то отмеченные факторы свидетельствуют об увеличении расхода сидеритовой руды.

Дальнейшим объектом исследования, на котором были продолжены работы по дальнейшему совершенствованию процесса спекания шихты, являлась агломашинка № 3, на которой были установлены продольные и торцевые уплотнения. Техническая характеристика машины приведена в табл. 4.23. Удельный расход влажных компонентов шихты в сопоставлении с предыдущими периодами исследований, приведен в табл. 4.24. Из таблицы видно, что за рассматриваемый период содержание сидеритовой руды в шихте возросло в два раза. Содержание FeO в агломерате было стабильным и находилось в пределах 14,3–14,8%. Содержание класса > 10 мм в сидеритовой руде составляло около 20%. Технологические показатели работы

аглофабрики в сопоставлении с периодом исследования 4 приведены в табл. 4.25. Анализ экспериментальных данных показал, что имеют место существенные колебания состава отходящего газа по высоте спекаемого слоя. Это указывает на значительные колебания химического состава шихты, связанные с недостаточно эффективным усреднением и дозировкой ее компонентов. Так, по сравнению с предыдущими периодами исследований существенно возросло содержание СО (с 2,5 до 5–6%) и понизилось содержание О₂ (с 8 до 2%) в отходящем из слоя газе. Увеличение содержания СО вызвало с одной стороны повышение его концентрации в дымовых газах, выбрасываемых в окружающее пространство, а с другой — привело к росту потерь теплоты, связанных с химическим недожогом топлива. По данным расчетов суточное количество образующегося оксида углерода составляет 500 т, а суточные потери теплоты в переводе на условное топливо — 200 т.

Таблица 4.23

Основные параметры агломашины № 3

Параметры	Единица измерения	Значение
Площадь спекания	м ²	70
Длина и ширина машины	м	28,0×2,5
Количество вакуум- камер	шт	14
Сечение патрубков вакуум- камер	м×м	0,65×0,65
Сечение сборного коллектора	мм/м ²	Ø2500/4,9
Сечение коллектора перед пылеуловителем	мм/м ²	Ø2500/4,9
Тип пылеуловителя	—	БЦ $\frac{P250}{3 \times 96}$
Сечение газоходов перед нагнетателями	мм/м ²	2500 × 2500/5,0
Сечение газоходов после нагнетателями	мм/м ²	Ø1500/1,766
Тип нагнетателя	—	Д–6500–11–4
Диаметр ротора	мм	Ø2200
Ширина ротора	мм	370
Высота дымовой трубы	м	78

Таблица 4.24

**Удельный расход влажных компонентов шихты,
кг/т агломерата**

Компоненты шихты	Рассматриваемые периоды			
	1	2	3	4
Бурый железняк	778,5	608,5	514,5	443,7
Сидеритовая руда	336,1	466,2	439,3	622,3
Отсев обожженной сидеритовой руды	—	27,8	41,6	54,2
Окалина	—	88,0	72,7	77,5
Известняк	239,5	204,4	185,5	202,2
Твердое топливо	116,7	104,3	94,7	94,4
Возврат	—	—	—	431,4

Таблица 4.25

Технологические показатели работы аглофабрики

Наименование показателей	Единицы измерения	Период исследований	
		4	5
Высота слоя шихты	мм	400	400
Скорость движения аглоленты	м/мин	1,80	1,63
Вертикальная скорость спекания	мм/мин	25,70	23,29
Удельная производительность машины	т/(м ² ч)	1,32	1,00
Содержание углерода в шихте без возврата:	%	8,97	10,26
в том числе горючего	%	4,71	5,04
в том числе карбонатного	%	4,26	5,22
Физическая влага шихты	%	11,0	11,0
Содержание возврата в шихте	%	19,7	23,6
Объемная масса влажной шихты	кг/м ³	1600	1480
Выход годного агломерата от спека	%	75,83	69,60
Выход годного агломерата от влажной шихты	%	52,90	48,40
Расход газообразного топлива	м ³ /т	7,00	8,45

Увеличение доли сидеритовой руды в агломерационной шихте повлияло и на процесс газообразования в спекаемом слое. Надежных данных о газообразовании при агломерации сидеритовых руд или сидеритовых руд в смеси с бурыми железняками нет. Можно только отметить, что увеличение содержания сидеритовой руды в шихте привело к увеличению СО в отходящем газе, образующемся при разложении карбонатов. Уменьшение расхода бурых железняков и, следовательно, снижение количества трехвалентного железа, поступающего в область восстановления, увеличило содержание СО в отходящем газе от горения топлива (за счет уменьшения участия кислорода шихты в окислительно-восстановительных процессах). Повышение начального содержания монооксида железа в окислительной зоне слоя (можно ожидать, что в области восстановления будет образовываться до 35–40% FeO) и догорание оксида углерода, выделившегося при разложении крупных кусков сидеритовой руды в зоне горения топлива также сопровождается снижением содержания кислорода в отходящем газе.

Для снижения концентрации СО в отходящем газе было предложено осуществить ряд мероприятий. Ограничить долю сидеритовой руды в шихте до 40% и заменить остальную ее часть окисленными рудами. Подавать в барабанный смеситель мелкую фракцию топлива (до 0,5–1,0 мм), что позволяет уменьшить как отношение $\text{СО}:\text{СО}_2$, так и абсолютный выход СО за счет экономии 4–6% топлива. Увеличить высоту слоя шихты до 500 мм с целью снижения расхода топлива и выхода СО. Осуществить обогащение кислородом газа в горне и воздуха над 4 и 5 вакуум-камерами. Использовать здесь же подогретый воздух или отходящий газ из последних двух вакуум-камер.

Необходимо отметить, что применение продольных пружинных уплотнений позволило снизить подсосы воздуха в тракт в целом на 6% (абс.), увеличить разрежение перед нагнетателем на 2450 Па и перепад давления газа в слое на 785 Па. Вертикальная скорость спекания увеличилась при этом на 11%.

Проведенный анализ мероприятий, внедренных за последние годы на агломерационной фабрике показывает, что детальных промышленных исследований по отработке процесса спекания шихт, содержащих до 80 или 100% сидеритовой руды, не проводилось. Не было дано также оценки металлургическим свойствам агломератов, получаемых из шихт с повышенным содержанием сидеритовой руды или при высокослойном их спекании (при высоте слоя шихты в 500 мм и более). Крупность кусочков руды оказывает существенное влияние на газодинамические условия процесса спекания, степень завершенности всех физико-химических процессов в агломерируемом слое, а следовательно, на качество готового агломерата и производительность агломерационных машин. Снижение крупности связано с увеличением суммарной поверхности и интенсификацией теплопередачи, но при этом возрастает гидравлическое сопротивление слоя шихты. В агломерацию принято направлять рудную мелочь крупностью 10–0 мм. Это связано с условиями грохочения и нецелесообразностью подачи в доменную печь кусков руды крупностью меньше 5 и 10 мм ввиду резкого увеличения гидравлического сопротивления столба шихты и нежелательного распределения материалов по сечению шахты.

Практика работы агломерационных фабрик показала, что увеличение крупности руды свыше 10 мм обычно приводит к снижению металлургических свойств агломерата и поэтому нежелательно [129]. В этом случае крупные кусочки руды успевают за короткий период воздействия высоких температур оплавиться лишь с поверхности и сохраняются в агломерате в обожженном состоянии.

Следовательно, крупность кусков руды должна выбираться такой, чтобы с одной стороны обеспечивались условия для получения агломерата с высокими прочностными свойствами, а с другой — не создавались дополнительные затруднения для развития теплообменных и газодинамических процессов при спекании.

Большинство работ, направленных на повышение интенсивности агломерационного процесса и улучшение качества агломерата,

выполнено применительно к тонкоизмельченным концентратам [130–132]. Железорудная часть шихты агломерационной фабрики БРУ в основном состоит из бурой и сидеритовой руд, что обуславливает высокие затраты теплоты на спекание агломерата. Другой специфической особенностью шихты является наличие в ней значительного числа крупных фракций. В связи с выработкой большей части запасов бурого железняка добавка его в агломерационную шихту при спекании снижается и в ближайшее время, будет полностью исключена. Поэтому представляет практический интерес отработка технологии процесса спекания шихт с повышенным содержанием сидеритовой руды (до 80 и 100%). Оптимизация процесса, в свою очередь, невозможна без знания механизма реакций, протекающих в агломерируемом слое при его термообработке, глубины и особенностей их протекания (данный вопрос рассмотрен ниже). Немаловажную роль при этом играет учет влияния на процесс таких основных факторов, как содержания топлива (его крупности), высоты слоя, крупности частиц в железорудной части шихты, особенностей вещественного состава исходных материалов и различного соотношения (применительно к данному случаю) сидеритовой руды и бурого железняка. При этом нужно иметь в виду, что процесс агломерации сопровождается сложными физико-химическими превращениями, связанными с горением твердого топлива, протеканием окислительно-восстановительных реакций, процессов твердо- и жидкофазного спекания, плавлением, кристаллизацией и т.д. Причем все эти процессы протекают, как правило, в сложной многокомпонентной системе.

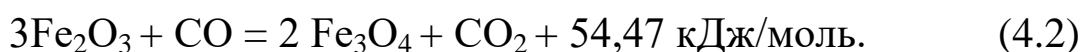
На основании проведенного анализа ряда работ [122, 133, 134] и опытных данных, полученных при использовании в шихте смеси из бурого железняка и сидеритовой руды механизм протекающих при спекании основных реакций (в первом приближении) можно представить следующим образом.

В интервале температур от исходной и до температуры 100–150 °С будет происходить испарение физически связанной влаги шихты. При повышении температуры до 300 °С и выше начнет

удаляться из слоя гидратная влага, содержащаяся в буром железняке (в этом случае может иметь место даже перенос процесса дегидратации в зону горения), т.е.



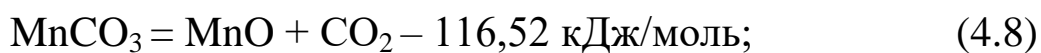
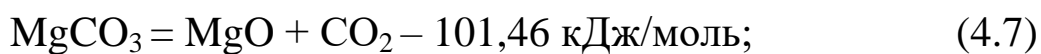
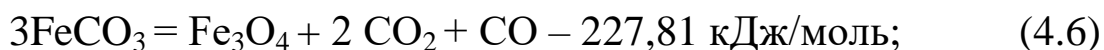
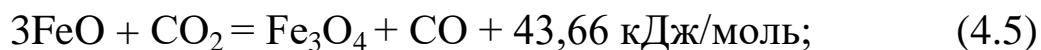
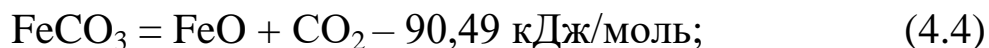
Выделившийся при разложении гетита гематит (Fe_2O_3), начиная с температур 300–400 °С, начнет восстанавливаться оксидом углерода по реакции:

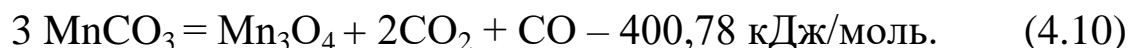
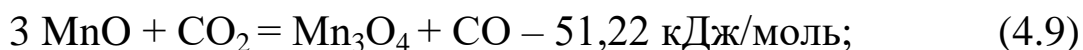


Образующийся магнетит частично восстанавливается затем в зоне горения твердого топлива

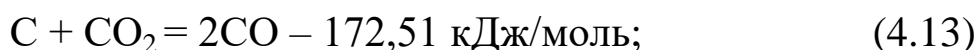


В интервале температур от 450–500 °С до 600–700 °С (800 °С) (в зависимости от крупности кусочков) происходит разложение железосодержащего минерала сидеритовой руды сидероплезита (пистомезита), представляющего собой изоморфную смесь с различным количественным соотношением карбонатов железа (FeCO_3), магния (MgCO_3) и марганца (MnCO_3) по уравнениям:

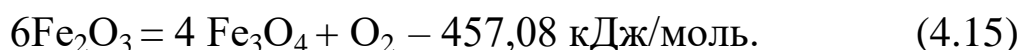




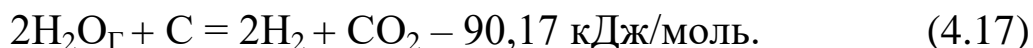
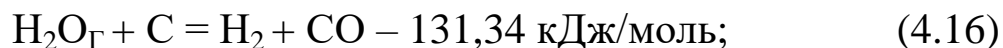
Как только температура шихты станет равной температуре воспламенения топлива (700–760 °С) начнется горение топлива:



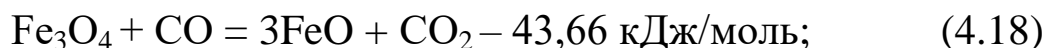
Термическая диссоциация оксидов железа в зоне горения возможна только по реакции:

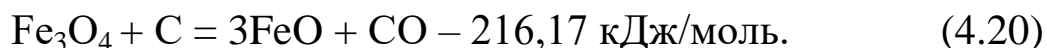


Так как непосредственно у очагов горения свободный кислород практически отсутствует, то не вызывают сомнения реакции взаимодействия водяных паров воздуха с углеродом топлива:

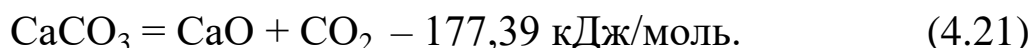


Прямое восстановление магнетита вблизи горящих частиц топлива можно описать уравнениями (в зоне интенсивного нагрева и горения топлива):

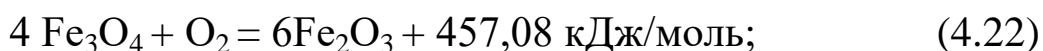




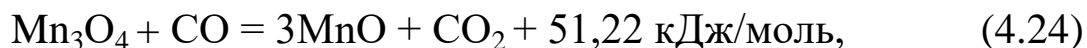
Диссоциация карбоната кальция будет происходить в зоне горения и готового агломерата, т.е.



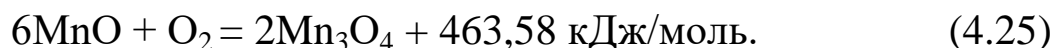
Восстановленные в зоне восстановления оксиды железа в зоне охлаждения агломерата вновь окисляются:



Гаусманит (Mn_3O_4), образующийся по реакции (4.9), вначале восстанавливается



а затем окисляется



С целью проверки результатов лабораторных исследований и отработки основных показателей процесса были проведены промышленные испытания на агломерационных машинах по спеканию шихт, содержащих сидеритовую руду крупностью 10–0 мм в разных количественных соотношениях с бурым железняком. Изучалось также влияние крупности шихты на сегрегацию при загрузке ее на спекательные тележки по данным гранулометрического и химического составов. Производился рассев шихты со спекательных тележек агломерационной машины при делении слоя высотой 450 мм на четыре

равные части по высоте и на три части по ширине палеты. Каждую пробу рассеивали на ситах с величиной ячейки 15, 10 и 5 мм. Аналогичным образом отбирались пробы агломерата, но при делении спека по высоте на две части. Определение механической прочности агломератов и их разрушаемости при восстановительно–тепловой обработке производили по ГОСТ 15137–77 и ГОСТ 19575–74. Испытания проведены в два периода: базовый и исследуемый.

Химический состав рудной смеси приведен в табл. 4.26.

Таблица 4.26

Химический состав рудной смеси

Период испытаний	Содержание, мас. %				
	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	ПМПП
Базовый	34,3	11,0	3,6	7,9	25,3
Исследуемый	35,7	12,8	2,9	6,8	22,6

Основные технологические показатели работы агломерационной фабрики в период исследования приведены в табл. 4.27.

Таблица 4.27

Основные технологические показатели работы агломерационной фабрики

Наименование показателей	Размерность	Период		Среднее за год
		базовый	исследуемый	
Продолжительность	сутки	3	1,66	365
Производство агломерата	т	19203	11502	1723534
Удельная производительность	т/(м ² ч)	1,0	0,99	1,01
Химический состав:				
Fe	%	42,84	42,32	42,01
FeO	%	11,26	12,34	14,60
CaO	%	12,10	11,90	13,01
MgO	%	8,80	8,00	7,01
SiO ₂	%	12,07	13,30	13,85
S	%	0,11	0,11	0,10

Наименование показателей	Размер- ность	Период		Среднее за год
		базовый	иссле- дуемый	
Основность (CaO/SiO ₂)	ед	1,00	0,89	0,94
Механическая прочность (ГОСТ 15137-77)				
+5 мм	%	66,80	70,40	70,70
–0,5 мм	%	8,40	7,40	8,30
Содержание мелочи 5–0 мм	%	10,70	9,70	8,50
Высота слоя шихты	мм	453	453	442
Скорость движения палет	м/мин	1,60	1,50	1,60
Температура шихты	°С	53	53	56
Температура газов в горне	°С	1000	1065	1048
Разрежение перед эксгаустером	Па	8440	8720	7980
Разрежение в общем газоходе	Па	5760	5930	4720
Температура в общем газоходе	°С	96	97	106

Анализ полученных результатов показал следующее. Снижение крупности сидеритовой и бурожелезняковой руд в шихте привело к повышению металлургических свойств агломерата. Показатель сопротивления удару (x) повысился с 66,8 до 70,4%, а показатель сопротивления истиранию уменьшился с 8,4 до 7,4%. Содержание мелочи в агломерате понизилось с 10,7 до 9,7%.

На более высокую механическую прочность агломерата указывают и результаты испытаний спека агломерата с агломерационной машины (табл. 4.28). Видно, что при снижении крупности руды в шихте показатель x в среднем для слоя повысился с 70,6 до 73,0%, а показатель x_1 понизился с 6,6 до 5,3%. Распределение шихты по фракциям по высоте слоя спекательной тележки при различной крупности руд показано в табл. 4.29. Из таблицы видно, что как для базового, так и исследуемого периодов содержание фракций свыше 5 мм увеличивается по направлению к нижним горизонтам слоя.

Если рассматривать усредненные данные по всем горизонтам слоя, то оказывается, что содержание фракции больше 15 мм в иссле-

дуюмом периоде для левой части слоя уменьшилось с 6,05 до 1,90%, в средней части слоя с 4,55 до 2,30%, а в правой части слоя с 5,77 до 2,11%. Такое перераспределение крупности привело к увеличению содержания мелочи 5–0 мм в целом по слою с 55,09 до 59,63%. Изменение гранулометрического состава шихты благоприятно сказалось на распределении химических компонентов в слое.

Химический состав шихты на различных горизонтах слоя в двух рассматриваемых периодах приведен в табл. 4.30. Из таблицы видно, что в процессе сегрегации произошло перераспределение по слою компонентов шихты, различающихся по химическому составу. Так, в верхних горизонтах слоя сосредоточились компоненты шихты, характеризующиеся повышенным содержанием оксида кальция. Это особенно заметно для шихты исследуемого периода.

Таблицы 4.28

***Прочностные характеристики проб агломерата,
отобранных с агломерационной машины № 4***

Место отбора проб агломерата	Показатели механической прочности (ГОСТ 15137-77) проб агломерата, отобранных в различные периоды испытаний			
	Базовый		Исследуемый	
	x	x_1	x	x_1
Левый борт:				
верх слоя	69,3	5,3	—	—
низ слоя	70,5	8,0	71,3	6,0
Середина:				
верх слоя	68,0	8,7	70,6	5,4
низ слоя	73,0	5,7	75,3	4,7
Правый борт:				
верх слоя	69,5	5,3	72,0	5,4
низ слоя	73,0	6,3	75,9	5,4

Изучение ситового состава шихты, %, по высоте слоя

Фракция, мм	Место отбора проб											
	Левый борт				Середина слоя				Правый борт			
	Номер горизонта слоя											
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Базовый период												
+15	0,6	1,7	5,0	16,9	0,3	2,6	5,8	9,5	1,8	2,5	5,6	16,9
15–10	6,0	10,4	15,0	20,1	4,6	10,0	9,0	15,8	7,2	10,1	12,8	19,7
10–5	18,1	24,3	26,5	31,8	19,8	26,6	29,1	33,7	21,1	29,7	39,7	28,6
5–0	75,3	63,6	53,5	31,2	75,3	60,8	56,1	41,0	69,9	57,7	41,9	34,8
Исследуемый период												
+15	1,4	1,1	1,2	3,9	0,1	0,6	0,5	8,0	0,1	1,3	1,0	6,1
15–10	8,6	12,1	14,2	18,4	4,5	9,2	15,0	19,4	7,3	10,0	10,8	16,1
10–5	25,8	28,1	28,8	30,3	19,2	22,2	25,3	26,8	24,9	26,3	25,0	31,0
5–0	64,2	58,8	55,8	47,4	76,2	68,0	59,2	45,8	67,7	62,4	63,2	46,8

Таблица 4.30

Распределение химических компонентов шихты по высоте слоя

Период	Но- мер гори- зонта слоя	Содержание, мас. %								Отношение CaO/SiO ₂	
		Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	S _{общ}	C _{тв}		ПМПП
Базовый	1	33,40	20,21	25,29	8,19	8,76	6,64	0,15	3,36	27,40	0,93
	2	33,50	22,17	23,26	7,73	8,61	6,54	0,13	3,22	28,34	0,90
	3	34,30	22,57	23,96	7,70	8,12	6,84	0,15	3,04	27,62	0,95
	4	34,30	23,18	23,28	7,39	8,19	6,80	0,16	3,14	27,86	0,90
Исследу- емый	1	26,70	13,41	23,27	11,56	11,39	5,50	0,20	6,36	28,31	1,01
	2	27,00	13,51	23,59	12,08	11,66	5,46	0,19	5,89	27,62	1,04
	3	30,30	18,23	23,06	9,40	11,25	5,72	0,18	4,54	27,62	0,84
	4	30,40	16,26	25,39	9,87	12,31	5,81	0,17	4,82	25,37	0,80

Технологические показатели работы агломерационной фабрики при повышении содержания сидеритовой руды в шихте до 80% приведены в табл. 4.31.

Таблица 4.31

**Основные технологические показатели работы
агломерационной фабрики**

Наименование показателей	Размерность	Период	
		Базовый	Исследуемый
Продолжительность	сутки	3	0,67
Производство агломерата	т	21939	2415
Удельная производительность	т/(ленто·ч)	73,27	72,93
Химический состав:			
Fe	%	41,70	41,80
FeO	%	13,55	12,70
CaO	%	12,90	12,80
MgO	%	7,20	8,10
SiO ₂	%	12,90	12,80
Основность (CaO/SiO ₂)	ед	1,0	1,0
Механическая прочность (ГОСТ 15137–77)			
x	%	69,5	71,4
x ₁	%	8,7	7,4
Содержание мелочи 5-0 мм	%	14,4	13,43
Высота слоя шихты	мм	462	462
Скорость движения палет	м/мин	1,39	1,32
Температура шихты	°С	47	49
Температура в горне	°С	1100	1105
Разрежение в коллекторе	Па	5610	5830
Температура отходящих газов в 14–16 вакуум-камерах агломерационных машин № 1 и 2	°С	200–160	196–152
Температура отходящих газов в 12–14 вакуум-камерах агломерационных машин № 3 и 4	°С	221–184	218–178

Из таблицы следует, что при введении более мелкой сидеритовой руды и бурого железняка и увеличении содержания сидеритовой руды в рудной части шихты с 67,0 до 74,1% металлургические свойства агломерата улучшаются. Так, показатель сопротивления удару (χ) повысился с 69,5 до 71,4, а показатель сопротивления истиранию (χ_1) понизился с 8,7 до 7,4%.

Снизилось в целом и содержание мелочи в агломерате с 14,40 до 13,43%. Уменьшение газопроницаемости спекаемого слоя практически не сказалось на изменении удельной производительности агломерационных машин из-за повышения выхода годного агломерата. Снижение крупности рудной смеси и прежде всего сидеритовой агломерационной руды (содержание класса больше 10 мм в исследуемый период уменьшилось на 13,8% по сравнению с базовым) привело к сокращению удельного расхода твердого топлива за счет интенсификации протекания всех физико-химических процессов в слое и более полного усвоения теплоты, полученной от сгорания углерода топлива. Расход твердого топлива на процесс агломерации понизился с 77,0 до 75,5 кг/т агломерата.

4.4. Исследование процесса горения коксовой мелочи при агломерации сидеритовой руды

На агломерационной фабрике Бакальского рудоуправления внедрена новая технология подготовки твердого топлива к спеканию, заключающаяся в его совместном дроблении с высевами обожженной сидеритовой руды, т.е. с материалами, имеющими меньшую прочность, чем само топливо. Это позволяет сократить количество мелочи в коксе, подаваемом в аглошихту, а также уменьшить удельный расход топлива до 13% при неизменных производительности агломерационных машин и качестве агломерата [135].

Ниже приведены данные результатов сравнения эффективности горения коксовой мелочи в аглошихте, подготовленной к спеканию

путем либо механического перемешивания дробленых компонентов, либо их совместного дробления (в качестве рудной составляющей аглошихты использовались высевы обожженной сидеритовой руды).

Учитывая, что механизм и режим реакции горения углерода топлива зависят от температуры, состава и скорости движения газов, а также от физико-химических свойств топлива [68, 69], для решения поставленной задачи проведено моделирование условий взаимодействия углерода с твердыми и газообразными реагентами в обжиговых агрегатах [136]. За критерий реакционной способности топлива приняты обобщенные кинетические параметры соответствующих химических реакций. Это вызвано тем, что используемый в агломерации метод оценки качества топлива путем определения его реакционной способности по ГОСТ 10089–73 не обеспечивает прогнозирования поведения топлива в разных технологических процессах. Для проведения опытов использовали высокотемпературный дериватограф 3427/Т, позволяющий вести нагрев образцов со скоростью 20 °С /мин до температуры 1500 °С. Для сохранения условий слоевого горения, близких к реальным процессам, топливо перемешивали с прокаленным магнезитовым порошком крупностью 0,1–0,2 мм. Расход воздуха составлял 2 л/мин, а скорость его фильтрации изменялась в пределах 0,3–0,5 м/с. Для получения кинетических параметров взаимодействия углерода топлива с кислородом воздуха выше 1100 °С нагрев навески до температуры 1100 °С осуществляли в потоке нейтрального газа, а затем в потоке воздуха. Чтобы убедиться в корректности переноса полученных на дериватографе результатов на условия, близкие к производственным, были проведены контрольные опыты с коксовой мелочью.

По полученным с помощью дериватографического анализа уравнениям об изменении степени выгорания (V) в зависимости от времени и температуры определяли расчетную величину ($V_{\text{расч}}$) для режима, включающего нагрев до 1100 °С со скоростью 1000 °С/мин (соответствует скорости нагрева аглошихты в спекаемой части слоя в момент зажигания топлива) и дальнейший нагрев до 1350 °С

со скоростью 100 °С/мин (соответствует слоевому горению топлива в аглошихте). По такому же режиму нагревали слой аглошихты высотой 25 мм, состоящий из качканарского концентрата ($Fe_{общ} = 69,8\%$) и коксовой мелочи в соотношении 7:93 в печи Таммана, разогретой до 1350 °С. Изменение скорости нагрева достигалось различной скоростью опускания платиновой корзинки с аглошихтой в изотермическую зону. Температуру под слоем шихты замеряли на расстоянии 2–3 мм платина-платинородиевой термопарой, опускаемой вместе с корзиной. Спеченную навеску анализировали на содержание в ней остаточного углерода и монооксида железа. Степень выгорания топлива определяли с учетом углерода, израсходованного на восстановление трехвалентного железа по формуле:

$$B_{факт} = 1 - \frac{[C_k][Fe_{общ}^u]}{C_u Fe_{общ}^k} - \frac{12}{32} \left[(O_2^u) - (O_2^k) \frac{Fe_{общ}^u}{Fe_{общ}^k} \right] \frac{1}{[C_u]}, \quad (4.26)$$

где $[C_k]$, $[C_u]$, $[Fe_{общ}^k]$, $[Fe_{общ}^u]$ — содержание углерода и железа в конечной и исходной пробах;

$$(O_2^u) = (Fe^u) 16/72 + [Fe_{общ}^u - (FeO^u) 56/72] (48/112);$$

$$(O_2^k) = (FeO^k) 16/72 + [Fe_{общ}^k - (FeO^k) 56/72] (48/112);$$

(FeO^u) и (FeO^k) — содержание монооксида железа в исходной и конечной пробах соответственно.

Для коксовой мелочи крупностью 0,0–0,5 и 1–3 мм получены следующие усредненные по десяти определениям результаты по степени выгорания:

Крупность топлива, мм	$B_{расч}$, доли ед.	$B_{факт}$, доли ед.
0,0–0,5	0,40	0,44
1,0–3,0	0,40	0,42

Удовлетворительная сходимость расчетных и фактических

данных указывает на правильность сделанного предположения о преимущественном выгорании агломерационного топлива в области высоких температур. Для изучения кинетики высокотемпературного горения топлива в опытах использовали специально подготовленные смеси коксовой мелочи крупностью 0,5–0,0; 1,0–0,5; 1,6–1,0; 3,0–1,6 мм с высевами обожженной сидеритовой руды той же крупности. Причем в одном случае компоненты смеси дробили отдельно, а затем смешивали в пропорции 3 части высевок и 7 частей коксовой мелочи, в другом — сидеритовую руду и топливо дробили в том же соотношении, но совместно, а затем рассеивали на соответствующие фракции. Для дериватографического анализа использовали топливно-рудную смесь, предварительно смешанную с обожженным магнезитом в количестве, обеспечивающим содержание топлива в навеске, равное 5,0–5,5%.

На рис. 4.1 и 4.2 приведены соответственно дериватограммы нагрева и горения коксовой мелочи крупностью 3,0–1,6 мм, совместно дробленной с высевами обожженной сидеритовой руды, снятые в атмосферах гелия и воздуха. Аналогичные дериватограммы получены и для коксовой мелочи крупностью 0,5; 1,0–0,5; 1,6–1,0 мм. На кривой ДТГ (рис. 4.1) видны два характерных пика при температурах 450 и 650 °С, сопровождаемые убылью массы и связанные с удалением из образца летучих веществ. Выше 1000 °С наблюдаемое незначительное уменьшение массы (менее 0,5%) связано с твердофазным восстановлением оксида железа Fe_2O_3 высевок сидеритовой руды до монооксида железа FeO углеродом кокса. После замены атмосферы гелия атмосферой воздуха при температуре 1100 °С наблюдаемая картина резко изменяется (рис. 4.2). Интенсивное уменьшение массы сопровождается значительным тепловыделением, связанным с горением твердого топлива. Причем наблюдаемая потеря массы находится в пределах 5–7% и более, что в 10 раз превышает уменьшение массы в области температур 1000–1400 °С за счет углеродотермического восстановления железосодержащей части высевок обожженной сидеритовой руды.

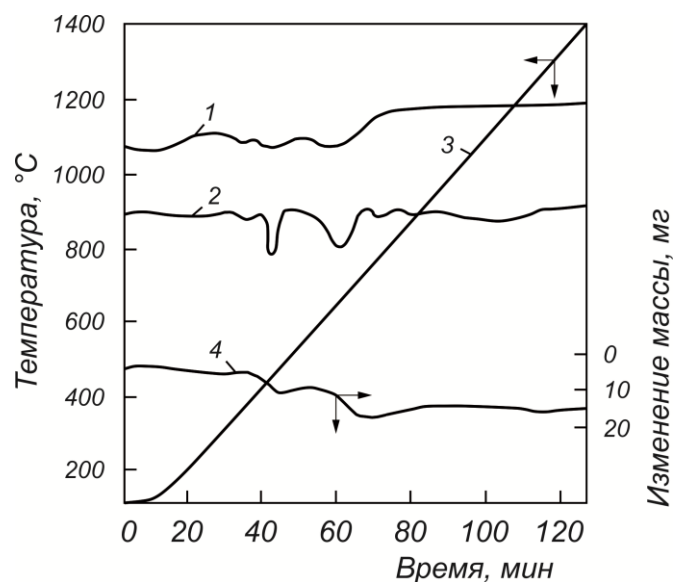


Рис. 4.1. Дериватограмма нагрева в атмосфере гелия коксовой мелочи крупностью 3,0–1,6 мм, совместно дробленной с высевами обожженной сидеритовой руды: 1 – кривая дифференциально-термического анализа (ДТА); 2–4 – соответственно дифференциально-термогравиметрическая кривая (ДТГ), кривые изменения температуры (Т) и массы (ТГ)

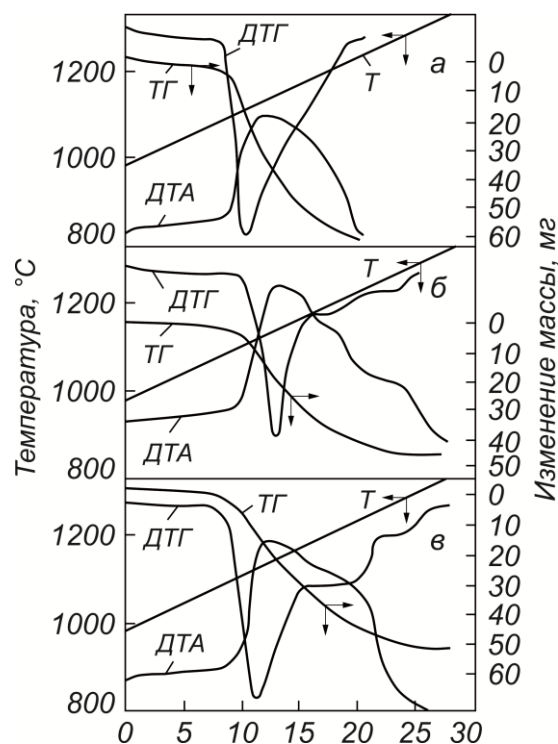


Рис. 4.2. Дериватограммы горения топлива крупностью 3,0–1,6 мм в атмосфере воздуха: а–в – соответственно для чистой коксовой мелочи, механической смеси коксовой мелочи и высевов обожженной сидеритовой руды и для совместно дробленной смеси топлива и высевов обожженной сидеритовой руды

Следовательно, при определении характеристик горения нет необходимости вводить поправку, связанную с параллельным восстановлением сидеритовой руды, а математическое описание кривых ТГ и ДТГ позволяет рассчитывать кинетические параметры высокотемпературного горения кокса. Для всех исследованных шихт кривые ДТГ носят плавный характер и подчиняются единому кинетическому уравнению. Поскольку при высоких температурах для твердых топлив наиболее характерен диффузионный режим горения с замедленным переносом окислителя и газообразных продуктов через ламинарный слой газа вблизи зерен топлива, для описания дериватограмм можно воспользоваться следующим дифференциальным уравнением [68, 74]:

$$-\frac{dm}{d\tau} = AT^{1,7} \frac{S}{\delta}, \quad (4.27)$$

где m — количество не сгоревшего к моменту времени τ топлива, г; A — постоянный множитель, г/(мин·°C^{1,7}м); S — реакционная поверхность, м²; δ — толщина ламинарного газового слоя, м.

В связи с тем, что величина S определяется размером частиц топлива, следовательно, их массой, правомерна запись уравнения (4.27) в виде:

$$-\frac{dm}{d\tau} = A_1 T^{1,7} m^n, \quad (4.28)$$

где A_1 — постоянный коэффициент, (1/2)ⁿ⁻¹ °C^{1,7}мин; n — безразмерный показатель степени.

Для приведения уравнения (4.28) к виду, удобному для сравнения с дериватограммами, запишем:

$$m = M_o - \Delta g, \quad (4.29)$$

$$B = \Delta g / M_o, \quad (4.30)$$

где M_o — исходное содержание углерода в навеске, г; Δg — убыль массы при горении, г; B — степень выгорания топлива, доли ед.

После подстановки соотношений (4.29), (4.30) в уравнение (4.28) и логарифмирования получим:

$$\lg(V / T^{1,7}) = \lg A_1 + (n - 1) \lg M_o + n \lg(1 - B), \quad (4.31)$$

где скорость горения

$$V = -d(1 - B) / d\tau. \quad (4.32)$$

Из соотношения (4.31) следует, что если исходное дифференциальное уравнение соответствует экспериментальным дериватограммам, то рассчитанные по значениям убыли массы и скорости убыли массы величины $\lg(V / T^{1,7})$ и $\lg(1 - B)$ должны быть линейно зависимы. Это хорошо подтверждается данными рис. 4.3.

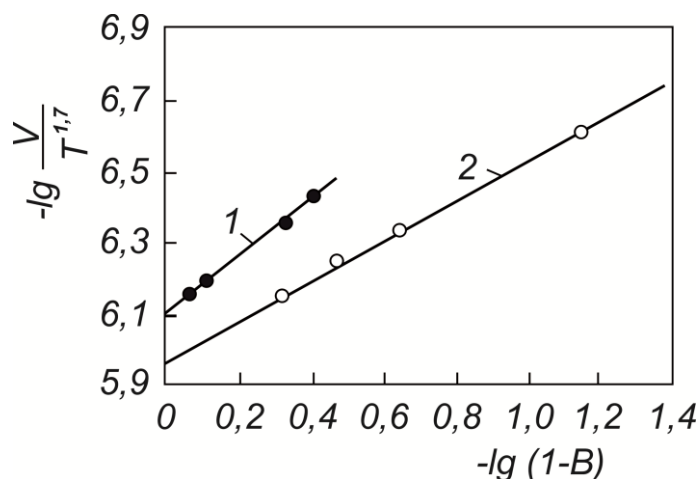


Рис. 4.3. Взаимосвязь скорости горения топлива (V) и степени его выгорания (B) для совместно дробленых смесей коксовой мелочи с высевами обожженной сидеритовой руды крупностью 3,0–1,6 (1) и 0,5 мм (2)

Видно, что точки в координатах $\lg(V / T^{1,7}) - \lg(1 - B)$ хорошо укладываются на прямые. Согласно уравнению (4.32) тангенс угла наклона этих прямых равен безразмерному показателю n , а отрезок b , отсекаемый на оси $\lg(V / T^{1,7})$, описывается соотношением:

$$b = \lg(A_1 M_o^{n-1}). \quad (4.33)$$

Таким образом, строя прямые, подобные приведенным на рис. 4.3, для всех используемых смесей можно найти кинетические параметры n и A_1 .

Для расчета степени выгорания топлива в зависимости от времени и температуры с использованием полученных кинетических параметров необходимо проинтегрировать уравнение (4.31). Для неизотермического режима нагрева, когда температура является функцией времени, при $n \neq 1$ получим:

$$(1 - B)^{1-n} = (1 - B_H)^{1-n} - (1 - n) \frac{A_1 M_o^{n-1}}{2,7\alpha} \left[(293 + \alpha\tau)^{2,7} - (293 + \alpha\tau_H)^{2,7} \right], \quad (4.34)$$

где B_H — степень выгорания топлива за время нагрева до температуры 1100–1200 °С; τ_H — время, прошедшее с начала воспламенения топлива до достижения температуры 1100 °С; α — скорость нагрева, °С/мин.

В случае, когда скорость нагрева топлива до температур 1100 °С очень велика, можно принять $B_H = 0$. Тогда уравнение (4.34) упрощается до вида:

$$(1 - B)^{1-n} = 1 - (1 - n) \frac{A_1 M_o^{n-1}}{2,7\alpha} \left[(293 + \alpha\tau)^{2,7} - (1393)^{2,7} \right]. \quad (4.35)$$

Как уже отмечалось, для большинства исследуемых топлив дифференциальные (4.27), а следовательно, и интегральные (4.35) уравнения хорошо описывают дериватограммы горения, снятые при температуре выше 1100 °С. Соответствующие формулы с подставленными кинетическими константами приведены в табл. 4.32.

Выведенные уравнения строго описывают плавные термограммы, характерные для механических смесей топлива и высегов обожженной сидеритовой руды всех крупностей и мелкой фракции совместно дробленной пробы.

Таблица 4.32

Кинетические уравнения горения коксовой мелочи разной крупности

Крупность топлива, мм	Способ подготовки топлива к сжиганию	
	механическая смесь топлива с высевами обожженной сидеритовой руды	совместно дробленая смесь топлива с высевами обожженной сидеритовой руды
0,5–0 (слой)	$(1-B)^{0,44} = 1 - (0,15 \cdot 10^{-6} / \alpha)x^*$	$(1-B)^{0,44} = 1 - (0,17 \cdot 10^{-6} / \alpha)x$
1,0–0,5 (слой)	$(1-B)^{0,39} = 1 - (0,18 \cdot 10^{-6} / \alpha)x$	$(1-B)^{0,39} = 1 - (0,27 \cdot 10^{-6} / \alpha)x$
1,6–1,0 (слой)	$(1-B)^{0,49} = 1 - (0,28 \cdot 10^{-6} / \alpha)x$	$(1-B)^{0,49} = 1 - (0,23 \cdot 10^{-6} / \alpha)x$
3,0–1,6 (слой)	$(1-B)^{0,37} = 1 - (0,69 \cdot 10^{-6} / \alpha)x$	$(1-B)^{0,29} = 1 - (0,085 \cdot 10^{-6} / \alpha)x$
0,5–0 (брикет)	$(1-B)^{0,225} = 1 - (0,047 \cdot 10^{-6} / \alpha)x$	—

$$x^* = (\alpha\tau)^{2,7} - (1100)^{2,7}$$

Как следует из данных рис. 4.2, скорость горения крупных фракций топлива, совместно дробленого с высевами обожженной сидеритовой руды, уменьшается не монотонно, а ступенчато. Безусловно, подобный ход не может точно соответствовать уравнениям типа (4.35). Возможная физическая причина подобного характера дифференциально-термогравиметрических кривых будет обсуждена ниже. Для количественной оценки горючей способности совместно дробленных смесей, позволяющей сравнивать ее с другими видами исследованных топлив, ступенчатую кривую ДТГ заменили плавным аналогом. Его построение осуществляли таким образом, чтобы среднеквадратичное отклонение точек расчетного аналога от реальной кривой было минимальным. Соответствующие кинетические уравнения также сведены в таблицу

Полученные соотношения между степенью выгорания топлива, временем и скоростью нагрева позволяют перейти к оценке сравнительной горючей способности испытанных смесей.

Ниже приведены данные по изучению влияния крупности топлива и технологии совместного измельчения его с высевами обожженной сидеритовой руды на горючую способность смеси в условиях агломерационного процесса.

В качестве критерия горючей способности топливно-рудных смесей приняли степень выгорания в них топлива при нагреве с температуры 1100 до 1350 °С со скоростью 100 °С/мин (V_{1350}). Как показано выше, выбор этой величины обусловлен близостью расчетного режима нагрева к имеющему место в реальном агломерационном процессе.

Связь степени выгорания топлива (V_{1350}) с его крупностью для механической топливно-рудной смеси и смеси после совместного дробления топлива с высевами обожженной сидеритовой руды приведена на рис. 4.4. Видно, что в обоих случаях имеет место экстремальный ход кривых.

Несмотря на то, что реакционная способность мелкой фракции (0,5–0,0 мм) выше, о чем свидетельствует низкая температура начала

возгорания (рис. 4.4, кривая 1), она выгорает в меньшей степени, чем средняя фракция (1,0–0,5; 1,6–1,0 мм). Крупная фракция (3,0–1,6 мм) горит медленнее всех. Иными словами, существует оптимальный диапазон крупности коксовой мелочи (1,5–1,0 мм), при котором она горит наиболее интенсивно.

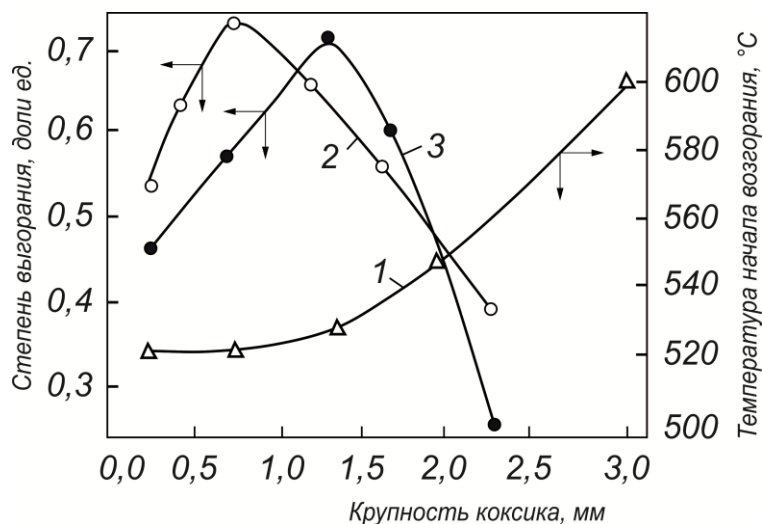


Рис. 4.4. Влияние крупности коксовой мелочи (d) на температуру начала ее возгорания T_H (1) и степень выгорания в топливно-рудной смеси B_{1350} (2 и 3 – смеси коксовой мелочи с высевами обожженной сидеритовой руды, полученные соответственно совместным дроблением и механическим перемешиванием)

Причина подобного хода описываемых зависимостей заключается в особенностях слоевого горения топлива в условиях агломерационного процесса. Ранее отмечалось, что горение в области температур 1100–1350 °C протекает в диффузионном режиме, а скорость процесса согласно формуле (4.27) определяется величиной реакционной поверхности S . Для данного момента времени и процентного содержания топлива в смеси величина S пропорциональна удельной поверхности топлива (S_{yd}):

$$S = S_{yd} M_T, \quad (4.36)$$

где M_T — масса топлива, вовлеченная в горение.

Очевидно, что величина удельной поверхности увеличивается с измельчением топлива. Однако масса, вовлеченная в горение, зависит от газопроницаемости слоя. В случае мелкой (высокореакционной) фракции слой плотный и весь поступающий кислород используется на горение верхней части пробы. Из-за малого сечения пор кислород не поступает к топливу на более глубоких горизонтах, т.е. оно не вовлекается в горение. Образуется, так называемая, локализованная зона горения, которая перемещается сверху вниз по мере выгорания поверхностных слоев.

При увеличении крупности топлива величина $S_{уд}$ уменьшается и количество кислорода, потребляемого на определенном горизонте в единицу времени, снижается. Неизрасходованный кислород благодаря большой пористости слоя при использовании более крупного топлива имеет возможность проникать на более глубокие горизонты, вовлекая большую долю топлива в горение и тем самым увеличивая величину M_T в формуле (4.36).

Вероятно, это увеличение сказывается больше, чем уменьшение $S_{уд}$ при использовании топлива крупностью 1,5–0,5 мм вместо мелкого (0,5–0,0 мм), и наблюдается рост поверхности и соответственно скорости горения (рис. 4.4). В случае крупной фракции 3,0–1,6 мм уменьшение $S_{уд}$ настолько велико, что не может быть скомпенсировано ростом M_T , и скорость горения падает.

Отмеченная экстремальная зависимость степени выгорания топлива от его крупности характерна как для механической смеси коксовой мелочи с высевами обожженной сидеритовой руды, так и для совместно дробленной пробы. Абсолютные значения степени выгорания топлива в сравниваемых случаях также близки между собой, хотя совместно дробленная смесь в диапазоне крупности 1,0–0,5 и 3,0–1,6 мм горит несколько быстрее. Возможно, это связано с блокированием порошком обожженной сидеритовой руды дефектных участков кусочков коксовой мелочи, появляющихся в ходе дробления. В случае дробления топлива без добавок образующиеся актив-

ные дефектные участки исчезают за счет окисления воздухом в ходе транспортировки топлива совместно с шихтой на агломерационную машину. При совместном дроблении порошок обожженной сидеритовой руды, забиваясь в поры кусочков топлива, приводит к снижению количества поступающего туда кислорода и способствует частичному сохранению дефектной структуры.

Изложенная схема косвенно подтверждается сравнением хода дифференциально-термогравиметрических кривых только для коксовой мелочи, механической смеси и совместно дробленого топлива (рис. 4.2). Если при дроблении только топлива (рис. 4.2, а) ступеней на ДТГ нет, а для механической смеси они слабо выражены, то для совместно дробленого материала отмечено изменение скорости горения с температурой. По мере выгорания топлива естественно ожидать спада скорости вследствие уменьшения поверхности горячей частицы. Участок постоянной скорости после спада (ступень) указывает на возникновение интенсифицирующего фактора. Вероятно, что к уменьшению скорости в ходе горения смесей топлива с высевами обожженной сидеритовой руды приводит не только уменьшение поверхности горячей частицы, но и ее ошлакование при образовании железокальций-силикатного расплава. Естественно, что количество этого расплава в случае чистой коксовой мелочи ничтожно мало. Допуская далее, что по мере обгорания зерен шлаковая рубашка рассасывается, впитываясь в массу шихты, а частички топлива раскрываются, можно объяснить участки интенсификации горения (ступени на кривой ДТГ). Поскольку количество обожженной сидеритовой руды в механических и совместно дробленых слоях одинаково, можно предположить и одинаковую степень ошлакования топлива. Однако более активная интенсификация горения при использовании совместно дробленых смесей (увеличенная длина площадок) дает основание для утверждения, что обожженные при дошлаковывании участки зерен содержат большее количество дефектов и горят быстрее, что позволяет предположить наличие процесса механохимической активации топлива при его совместном измельчении с высевами обожженной сидеритовой руды.

Таким образом, физико-химический анализ процессов горения коксовой мелочи, дробленной отдельно и совместно с высевами обожженной сидеритовой руды, показал, что наибольшей горючей способностью в условиях аглопроцесса обладают фракции топлива, верхний предел которых 1,5–1,0 мм. Некоторая интенсификация горения имеет место за счет совместного дробления топлива с высевами.

Перенося результаты на условия реального процесса, где используется топливо в широком диапазоне крупностей, следует отметить, что исключение мелких (0,5–0,0 мм) и крупных (более 3,0–1,6 мм) фракций должно способствовать интенсификации горения и локализации высокотемпературной зоны. Это приведет к увеличению скорости тепловыделения в ограниченном объеме и, следовательно, к повышению максимальных температур в слое.

Как ясно из предыдущего изложения, наиболее эффективным способом сократить количество мелочи в топливе, подаваемом в аглошихту, является его совместное дробление с «мягкими добавками». Последние приводят также к некоторой интенсификации горения крупных кусков за счет блокирования дефектов структуры, образующейся при дроблении.

5. ОБЖИГ СИДЕРИТОВОЙ РУДЫ В ШАХТНЫХ ПЕЧАХ

5.1. Технология окислительного обжига сидеритовой руды и конструкция шахтной печи

В 1972 г. в агломерационном цехе Бакальского рудоуправления (БРУ) была введена в эксплуатацию первая очередь фабрики высокотемпературного (950–1050 °С) окислительного обжига и магнитного обогащения кусковых сидеритовых руд в составе девяти шахтных печей проектной мощностью 750 тыс. т исходной руды в год. Технологически обжиг-обоганительная фабрика увязана с дробильно-сортировочными фабриками агломерационного цеха.

Продолжительный опыт эксплуатации шахтных печей первого блока подтвердил целесообразность проектирования второго блока шахтных печей производительностью 820 тыс. т исходной руды в год. В январе 1980 г. на обжиг-обоганительной фабрике введена в эксплуатацию вторая очередь шахтных печей для окислительного обжига сидеритовых руд.

Конструкция шахтных печей второго блока была разработана Челябингипромезом, а привязка их к действующему первому блоку печей выполнена институтами Уралгипроруда и Уралмеханобр. При проектировании шахтных печей второго блока была использована конструкция шахтных печей первого блока с некоторыми изменениями.

Загрузка руды в шахту печи 1 (рис. 5.1) осуществляется посредством саморазгружающейся тележки, имеющей две точки по обе стороны. На каждой печи имеется два загрузочных бункера 2, соединенных между собой в верхней части. При этом бункера одной печи примыкают к другой. Для предотвращения подсосов воздуха загрузочные окна бункеров укрыты прорезиненной лентой. Сама шахтная

печь состоит из четырех вертикальных шахт высотой 7 м и сечением $0,7 \times 2,2$ м, разделенных газораспределительными стенками 3, выполненными в виде арок. Из выносной топки 4 продукты сгорания природного газа с температурой $1050\text{--}1150^\circ\text{C}$ по жаровым каналам поступают в зону обжига шахтной печи, где протекают процессы разложения карбонатов и окисления низших оксидов железа.

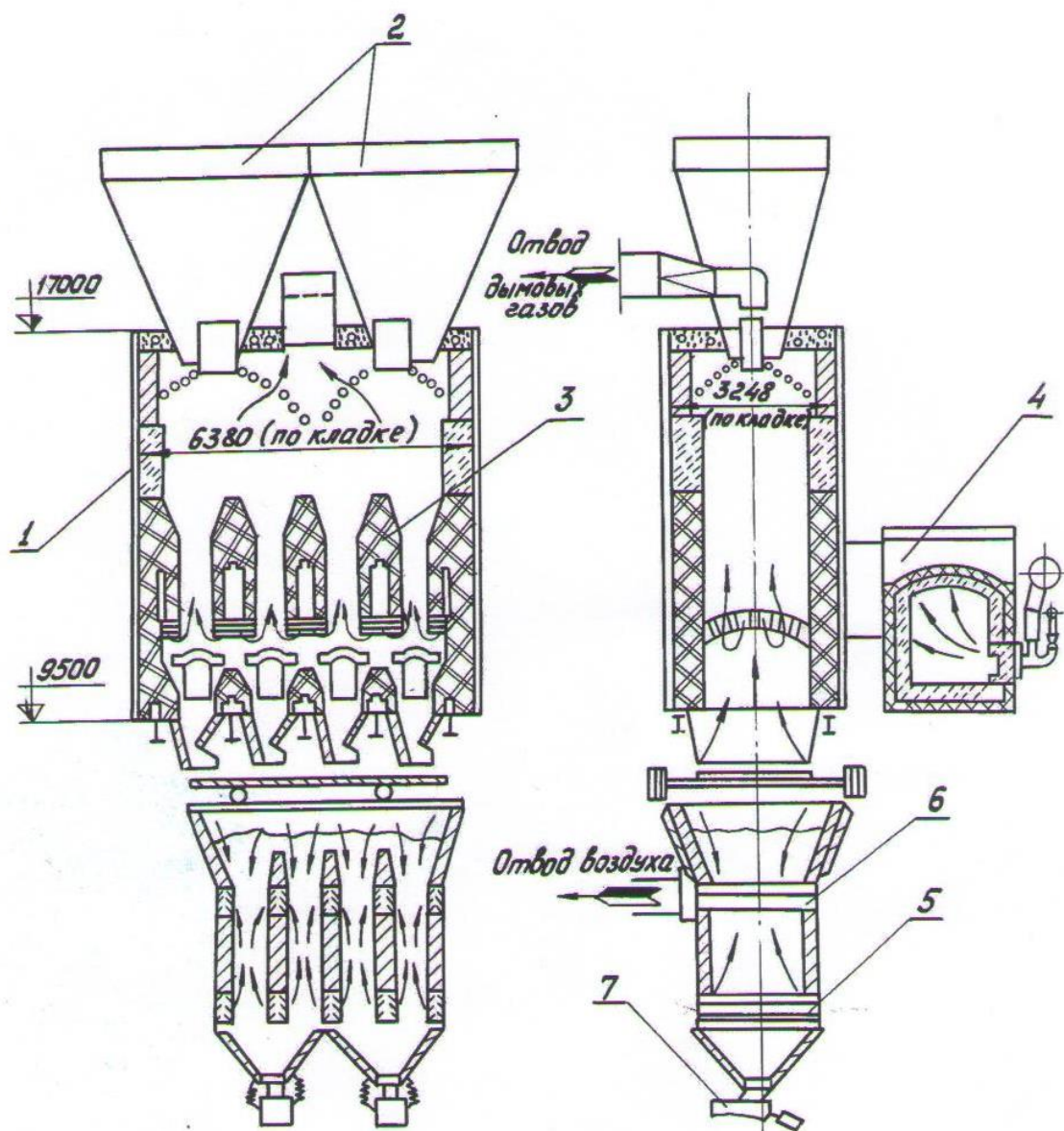


Рис. 5.1. Схема шахтной печи для обжига сидеритовой руды до реконструкции:

- 1 – шахта печи; 2 – загрузочные бункера; 3 – керны для подвода дымовых газов;
- 4 – топка; 5 – коробка для подвода охлаждающего воздуха;
- 6 – коробка для отвода охлаждающего воздуха; 7 – разгрузочные вибротроки

Из зоны обжига материал поступает в зону предварительного охлаждения, где обожженный продукт охлаждается подсасываемым через разгрузочное отверстие шахтной печи воздухом до температуры 650–700 °С. Нагретый материал выгружается из шахтной печи при помощи челноковых питателей циклического действия в бункера-охладители. Здесь он охлаждается путем просасывания воздуха через слой материала. Охлажденный материал вибропитателями выдается из бункеров на ленточный транспортер и далее поступает в корпус грохочения. Обоженная руда крупностью 60–10 мм подвергается сухому магнитному обогащению на электромагнитном барабанном сепараторе 189 А–СЭ, а мелочь крупностью 10–0 мм отгружается в шихтовые бункеры агломерационной фабрики.

Продукты сгорания и охлажденный воздух после шахтных печей проходят аппараты мокрой газоочистки (три параллельно работающих трубы Вентури с каплеуловителями) и дымососами отводятся в дымовую трубу. В дымососном отделении установлено пять дымососов марки ВМ–18А. Из них четыре работающих и один резервный. Кусковой концентрат, полученный из обожженной сидеритовой руды, с содержанием железа 48–50% используется для выплавки чугуна в доменных печах. Техническая характеристика шахтной печи в соответствии с проектом представлена в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Техническая характеристика шахтной печи

Показатели	Размерность	Величина
Производительность по обожженной руде	т/ч	8,5
Температура обжига руды	°С	950–1050
Крупность руды	мм	60–10
Расход природного газа (максимальный)	м ³ /ч	400
Температура дымовых газов на выходе из печи	°С	200
Количество дымовых газов	м ³ /ч	12000
Температура руды при поступлении в охладитель	°С	800

Показатели	Размерность	Величина
Количество воздуха на охлаждение руды	м ³ /т	3000
Температура воздуха на выходе из бункера-охладителя	°С	150–200
Температура руды на выходе из бункера-охладителя	°С	80–120
Разрежение у патрубков отсоса дымовых газов	Па	2000–2500
Общее время нахождения руды в печи	ч	10
В том числе по зонам:		
зона подогрева	ч	2,5
зона обжига	ч	4,5
зона предварительного охлаждения	ч	3,0

5.2. Балансовые испытания и анализ работы шахтных печей второго блока в период освоения

Работниками институтов ВНИИМТ, Уралмеханобр, НИИМ, УПИ им. С.М. Кирова и РИЛ Бакальского рудоправления были проведены балансовые испытания на шахтных печах второго блока с целью определения технологических показателей процесса обжига, качества продуктов обжига и обогащения, а также разработки рекомендаций по улучшению основных технологических узлов.

В ходе испытаний было установлено, что увеличить расход газа и воздуха на горение до проектной величины не представляется возможным из-за недостаточного разрежения, создаваемого четырьмя дымососами, вследствие большой величины подсосов воздуха через загрузочные бункеры шахтных печей.

Из-за неудачной конструкции уплотнения узла загрузки шахтных печей количество газов, отбираемых из печей, в результате значительных подсосов воздуха вдвое превышало проектную величину. Повышенная температура сидеритовой руды (130–150 °С) на выходе

из бункеров охлаждения объяснялась также их несовершенной конструкцией. Так, через нижние короба бункеров-охладителей поступало только 3000–6000 м³/ч воздуха, в то время как основная масса воздуха (10000–12000 м³/ч) подсасывалась через открытую верхнюю часть бункера вследствие малой высоты (а следовательно, и гидравлического сопротивления) слоя материала, находящегося над верхними коробами для отвода воздуха. Низкая эффективность работы бункеров-охладителей лимитировала производительность печей и повышала расход железа с хвостами из-за повышенной температуры выгружаемой сидеритовой руды. Проведенные балансовые испытания позволили оценить работу оборудования и отдельных узлов шахтных печей и разработать рекомендации по устранению отмеченных недостатков и улучшению технико-экономических показателей процесса обжига.

Теплотехнические исследования, выполненные сотрудниками институтов ВНИИМТ и УПИ им. С.М. Кирова в период балансовых испытаний, показали, что вредные подсосы воздуха через загрузочные бункера шахтных печей значительно превышают проектные величины и равняются при работе восьми шахтных печей 110000–120000 м³/ч. Это составляет 30% от общего количества дымовых газов и воздуха, поступающих на газоочистку. При уменьшении вредных подсосов на 60–80% появляется возможность сократить удельный расход электроэнергии на тонну концентрата и уменьшить нагрузку на аппараты газоочистки. Для уменьшения вредных подсосов через верхние бункера было предложено реконструировать узел загрузки руды в шахтные печи. Был изготовлен короб специальной конструкции с уплотнительной лентой, а для увеличения гидравлического сопротивления на выходе из загрузочных бункеров выполнены вставки в виде труб с эллипсным сечением 600 × 800 мм и высотой 1000 мм.

Проведенные промышленные испытания на печах с реконструированной системой загрузки показали, что количество подсасываемого в печь воздуха через верхние бункера сократилось в 2,3–2,5

раза и составило 5000–7000 м³/ч против 14000–19000 м³/ч до реконструкции. Уменьшение количества подсасываемого воздуха через верхнюю часть печи позволило увеличить расход охлаждающего воздуха до 25000–35000 м³/ч на каждую печь. Однако температура материала на выходе из бункеров-охладителей оставалась по-прежнему высокой 150–260 °С. С целью снижения температуры материала на выходе из бункеров-охладителей и удельного расхода природного газа на обжиг было предложено реконструировать шахтную печь № 11 как показано на рис. 5.2.

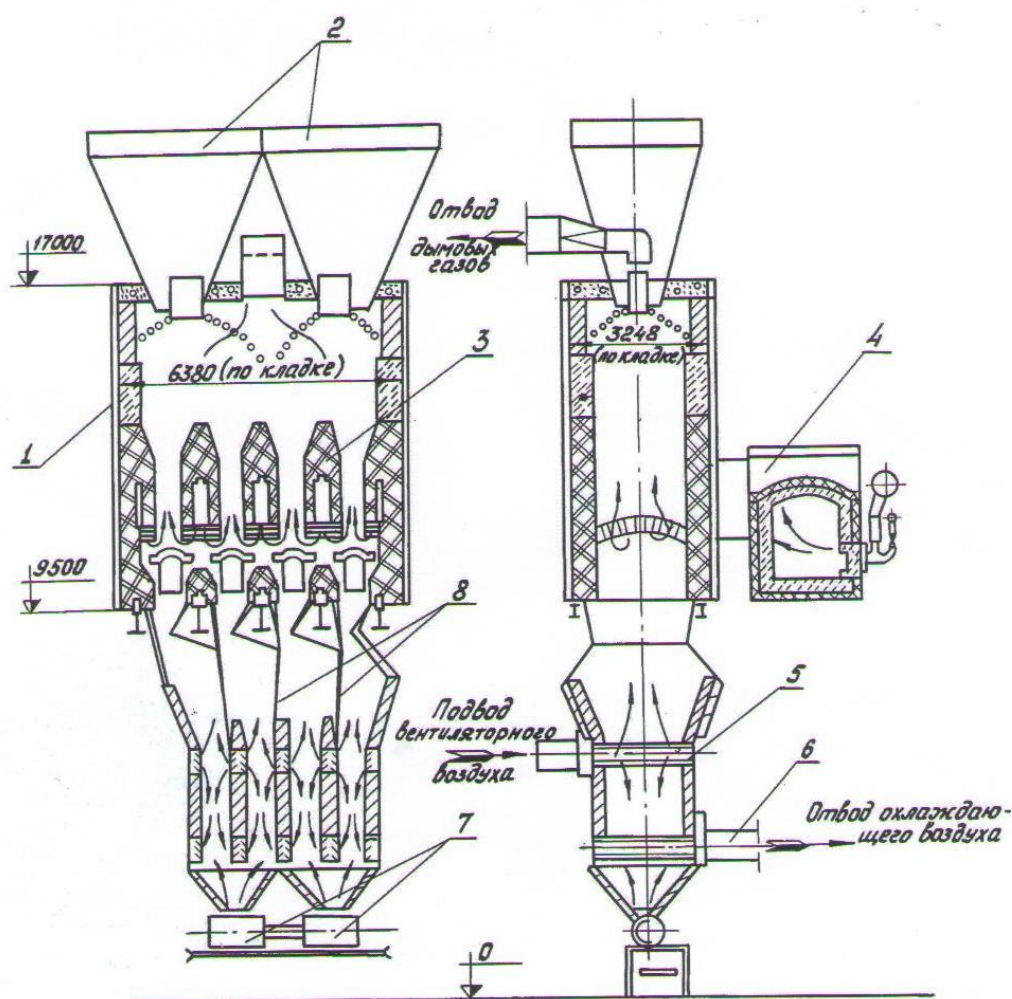


Рис. 5.2. Схема шахтной печи для обжига сидеритовой руды после реконструкции:

- 1 – шахта печи; 2 – загрузочные бункера; 3 – керны для подвода дымовых газов;
- 4 – топка; 5 – коробка для подвода охлаждающего воздуха;
- 6 – коробка для отвода охлаждающего воздуха;
- 7 – барабанные питатели; 8 – перегородки

Были демонтированы челноковые питатели, а корпус печи соединен с охлаждающим бункером. Система охлаждения материала при этом полностью изменилась. В верхние короба бункера-охладителя подвели вентиляторный воздух, а отвод охлаждающего воздуха выполнили через нижние короба. Такая система охлаждения существенно отличала предложенную конструкцию от известных шахтных печей [137, 138], в которых воздух обычно подводится в нижнюю часть зоны охлаждения шахтной печи под давлением, что требует газоплотного устройства для выгрузки материала со шлюзовыми камерами. Материал по предложенному способу охлаждается в три стадии [32, 139]: в верхней части зоны охлаждения в режиме противотока до 250–300 °С, в средней части — в режиме прямотока до 150–200 °С, в нижней части зоны до конечной температуры в режиме противотока. При этом воздух для охлаждения подают в основание верхней подзоны охлаждения и делят на два потока в соотношении (1,5–2,0):1,0. Первый из потоков направляют в верхнюю подзону охлаждения и далее в зону обжига. Второй поток направляют в среднюю подзону охлаждения, после прохождения которой его смешивают с воздухом, подсасываемым в нижнюю подзону охлаждения, а затем удаляют из печи. Общий удельный расход воздуха на охлаждение должен составлять в этом случае 1600–2000 м³/т в отличие от 3000 м³/т, предусмотренных проектом. Предложенная схема позволяет провести процесс охлаждения материала достаточно интенсивно, использовать высокопотенциальную физическую теплоту обожженного продукта в процессе обжига и нагреть охлаждающий воздух до температуры, близкой к температуре продуктов сгорания. Это исключает перекося температурного поля на горизонте их смешения. Смена направления движения воздуха (противоток – прямоток – противоток) в зоне охлаждения способствует разрыхлению материала, особенно если материал неравномерен по гранулометрическому составу и позволяет интенсифицировать процесс охлаждения в шахтной печи.

После завершения реконструкции шахтной печи № 11 были

проведены промышленные испытания. Для сравнения полученных результатов проведены испытания и на печи № 12. Качество исходной сидеритовой руды и продуктов обжига представлено в табл. 5.2–5.4. Параметры и показатели работы шахтных печей в период испытания представлены в табл. 5.5. Данные табл. 5.2–5.4 свидетельствуют о высоком качестве обожженного продукта, полученного на печи № 11 в сравнении с печью № 12. Среднее содержание железа в обожженном продукте печи № 11 составило 48,6%, а на печи № 12–46,1%. Потери массы при прокаливании соответственно составили 0,8 и 4,1%. Повышенное содержание железа в обожженном продукте печи № 11 объясняется практически полной степенью завершенности процесса обжига. Это подтверждается результатами рудо-разборки, данные которой приведены в табл. 5.4. Количество недообжига на печи № 11 не превышало 0,5%, в то время как на печи № 12 выход недообожженной сидеритовой руды колебался в пределах от 4,3 до 11,4%.

В период промышленных испытаний производительность печи № 11 по обожженной сидеритовой руде составила 13 т/ч, в то время как производительность остальных печей второго блока не превышала 9 т/ч. При этом удельный расход газа на тонну обожженного продукта на печи № 11 был на 30% ниже (см. табл. 5.5). Производительность шахтных печей второго блока лимитируется низкой эффективностью работы бункеров-охладителей вследствие неравномерной высоты охлаждаемого верхнего слоя обожженной руды.

Таблица 5.2

***Химический и гранулометрический составы
исходной сидеритовой руды***

Содержание, %			Содержание фракции (мм), %							
Fe	FeO	ПМПП	+60	60–40	40–25	20–16	16–10	10–8	8–5	5–0
33,1	40,4	31,5	4,5	16,0	55,0	10,8	9,7	1,2	0,8	2,2

Таблица 5.3

Химический и гранулометрический составы обожженной сидеритовой руды

Номер печи	Номер пробы	Содержание, %			Содержание фракции (мм), %							
		Fe	FeO	ПМПП	+60	60-40	40-20	20-10	16-10	10-8	8-5	5-0
11	1	49,7	0,2	1,1	3,3	9,3	67,2	6,7	6,7	1,0	1,0	4,8
	2	47,4	0,9	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
	Средн.	48,6	0,6	0,8	3,3	9,3	67,2	6,7	6,7	1,0	1,0	4,8
12	1	47,1	5,9	6,8	0,2	6,1	62,4	11,1	10,9	1,8	1,5	6,0
	2	45,1	0,3	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—
	Средн.	46,1	3,1	4,1	0,2	6,1	62,4	11,1	10,9	1,8	1,5	6,0

Таблица 5.4

Выход продуктов рудоразборки обожженной руды

Номер печи	Номер пробы	Наименование продуктов и их процентное содержание				
		Концентрат	Бурий железняк	Недообжиг	Порода	Мелочь
11	1	81,2	0,7	–	16,0	1,0
	2	82,3	1,2	–	12,3	4,2
	3	79,2	1,0	0,5	17,2	2,1
	Средн.	80,9	0,9	0,2	15,2	1,5
12	1	65,1	0,7	11,4	21,8	0,9
	2	71,7	0,9	4,5	21,6	1,3
	3	81,6	–	4,3	13,0	1,1
	Средн.	72,8	0,5	6,7	18,8	1,1

Таблица 5.5

Параметры и показатели работы шахтных печей второго блока в период испытаний

Наименование показателей	Размерность	Номера шахтных печей		
		11	12	Среднее по блоку ^{х)}
Производительность печи по обожженной сидеритовой руде	т/ч	13	9	9
Расход природного газа на отопление:				
общий расход	м ³ /ч	300	310	305
удельный расход	м ³ /ч	23,1	34,4	33,9
Количество воздуха, поступающего в печь для предварительного охлаждения	м ³ /ч	7000...8000	2500	2500...3000
Расход охлаждающего воздуха (общий)	м ³ /ч	15000...16000	35020	33400
Удельный расход охлаждающего воздуха	м ³ /т	1230	3890	3710
Температура воздуха на выходе из бункеров-охладителей	°C	55	130	145
Температура сидеритовой руды на выходе из бункеров-охлаждаителей	°C	60	185	210
Температура колошникового газа (без учета верхних подсосов воздуха)	°C	300	290	285

^{х)} Средние показатели по второму блоку рассчитаны без печи № 11

Пониженный удельный расход газа на обжиг $23,1 \text{ м}^3/\text{т}$, полученный на печи № 11, объясняется утилизацией физической теплоты обожженной сидеритовой руды. Это стало возможным после изменения конструкции печи и подачи в печь повышенного количества охлаждаемого воздуха. Температура сидеритовой руды на выходе из бункеров-охладителей на печи № 11 не превышала 60°C , в то время как на остальных печах она составляла в среднем 210°C . О высокой эффективности процесса охлаждения сидеритовой руды в печи № 11 свидетельствует и удельный расход воздуха на охлаждение, который был в три раза ниже, чем на остальных печах второго блока. Качество обожженного продукта на печи № 11 было выше, чем на печи № 12 и в среднем по блоку.

Таким образом, промышленные испытания показали целесообразность проведения реконструкции остальных шахтных печей обжиг-обогажительной фабрики Бакальского рудоуправления. Была проведена реконструкция шахтных печей № 12–18 второго блока. Аналогично шахтной печи № 11 были демонтированы разгрузочные тележки, бункера-охладители листовым железом присоединены к шахтным печам, к верхним коробам подведен вентиляторный воздух, а нижние короба подсоединены к отводящему воздухопроводу.

С целью выявления эффективности выполненной реконструкции проведены балансовые испытания на шахтных печах второго блока. Теплотехнические замеры, отбор проб продуктов обжига и обогащения производились в период, когда шахтные печи первого блока были остановлены. Это позволило более точно учесть количество полученных за каждую смену и в целом за весь период испытаний продуктов обжига и обогащения. В конце каждой смены производилось взвешивание думпкара с концентратом, высевами и хвостами.

Технологическая часть. За период испытаний на дробильно-сортировочные фабрики № 1 и № 2 поступала и перерабатывалась сидеритовая руда с рудников Иркускан, Ново-Бакальский и шахты «Сидеритовая» без предварительного усреднения. Содержание железа в сидеритовой руде по отдельным пробам, отбираемым

с вертушками в составе шести думпкар, изменялось от 33 до 22%. С низким содержанием железа поступала сидеритовая руда с шахты «Сидеритовая».

Проведенное литологическое описание двух проб сидеритовой руды показало, что рудная часть сидеритовой руды состоит в основном из трех или двух разновидностей сидерита, отличающихся как по структуре, так и текстуре. В нерудной части отмечаются доломиты или доломитизированные известняки, сланцы и кварциты. Содержание железа в разновидностях чистого сидерита изменялось от 32,7 до 36,0%. В таких составляющих пустой породы, как доломит, сланцы и диабаз, содержится сравнительно одинаковое (от 6,0 до 10,7%) количество железа. В кварците содержание железа изменялось от 1,1 до 4,5%. Исходя из данных минералогического и химического состава, можно заключить, что при совершенном процессе обжига, т.е. при достижении степени декарбонизации не менее 90–95%, возможно получение хвостов с проектным (не более 17,0%) содержанием железа. В период испытания на обжиг поступило 1998,3 т сидеритовой руды, гранулометрический и химический составы которой приведены в табл. 5.6 и 5.7.

В процессе обжига в результате диссоциации и истирания при движении кусков в печи и транспортировке происходит измельчение руды. Содержание фракции 10–0 мм увеличилось с 4,4 до 8,5% в основном из-за снижения крупных фракций. Степень декарбонизации и десульфурации составила соответственно 86,9 и 41,6%.

При обогащении обожженной руды, подвергнутой предварительно грохочению с отделением мелочи 8–0 мм (высего), получен концентрат с содержанием железа 47,4%. Сравнительно низкое содержание железа в концентрате в период балансовых испытаний следует объяснить неправильным расположением регулирующего ножа на магнитном сепараторе. Часть пустой породы (хвостов) попадала в концентрат, о чем свидетельствуют результаты рудоразборки (табл. 5.8) и заниженный (на 5%) выход хвостов в сравнении с предшествующими испытаниями.

Таблица 5.6

Гранулометрический состав сырой и обожженной сидеритовой руды

Наименование руды	Номер пробы	Содержание фракции (мм), %						
		+60	60–30	30–20	20–16	16–12	12–10	10–0
Сырая сидеритовая руда	1	8,9	65,1	20,3	4,9	4,5	2,0	3,3
	2	15,5	55,5	15,5	4,2	3,2	1,6	4,5
	3	13,7	50,9	18,0	5,6	3,8	2,7	5,3
	средн.	12,7	54,2	17,9	4,9	3,8	2,1	4,4
Обоженная руда	1	7,4	40,1	19,6	9,3	7,6	3,4	13,6
	2	14,6	55,4	16,4	4,3	3,0	1,6	4,7
	3	12,0	44,7	19,8	8,9	4,5	3,1	7,0
	средн.	11,3	46,7	18,6	7,2	5,0	2,7	8,5

Таблица 5.7

**Химический состав сидеритовой руды,
продуктов обжига и обогащения**

Наименование продукта	Номер пробы	Содержание, %							
		Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	S	ПМПП
Сырая сидеритовая руда	1	30,7	37,0	2,7	2,6	7,4	10,2	0,176	32,2
	2	30,9	38,8	1,0	4,9	6,8	9,8	0,277	31,9
	3	30,5	37,2	2,3	3,3	6,4	9,8	0,124	32,2
	средн.	30,7	37,7	2,0	3,6	6,9	9,9	0,192	32,2
Обоженная руда	1	42,87	2,8	58,13	4,2	9,1	13,6	0,197	4,5
	2	43,18	3,9	57,35	5,3	6,6	13,8	0,146	9,0
	3	42,80	3,8	56,86	3,3	6,6	13,8	0,163	5,1
	средн.	42,95	3,5	57,70	4,3	7,4	13,7	0,169	6,2
Концентрат	1	46,59	2,1	64,23	2,6	7,9	12,0	0,163	3,9
	2	48,11	2,8	65,63	2,5	7,7	12,6	0,163	4,4
	3	47,53	3,7	63,79	3,1	9,6	11,9	0,180	4,8
	средн.	47,41	2,86	64,55	2,7	8,4	12,2	0,169	4,4
Высева	1	43,91	1,6	60,44	4,3	6,5	15,3	0,338	3,0
	2	44,78	0,8	63,08	4,4	5,2	15,6	0,233	3,8
	3	43,85	1,2	61,31	3,9	6,4	15,9	0,270	4,0
	средн.	44,18	1,2	61,82	4,2	6,0	15,6	0,279	3,6
Хвосты	1	18,7	14,9	10,2	11,3	25,1	10,7	0,252	17,4
	2	18,4	17,4	6,9	13,4	19,6	13,1	0,120	21,6
	3	18,0	16,3	7,6	10,2	24,4	11,1	0,358	18,6
	средн.	18,4	16,2	8,2	11,6	23,0	11,6	0,243	19,2

В случае перераспределения продуктов обогащения в процессе магнитной сепарации, т.е. при увеличении объема хвостов на 5%

и соответствующем снижении их в концентрате содержание железа в готовом продукте должно составить 50,63%.

Среднее содержание железа в хвостах составило 18,4%, что близко к проектной величине. Низкое содержание железа в хвостах обусловлено, как показали результаты рудоразборки (табл. 5.8), отсутствием в них магнитного продукта-концентрата. Это, в свою очередь, следует объяснить эффективным охлаждением обожженной руды, имеющей температуру перед магнитной сепарацией не более 100 °С.

Таблица 5.8

Показатели рудоразборки продуктов обжига и обогащения

Наименование продукта	Номер пробы	Выход продуктов, %				
		концентрат	недообжиг	бурый железняк	пустая порода	мелочь 8–0 мм
Обоженная руда	1	66,0	3,2	0,6	20,8	9,4
	2	74,2	5,0	0,9	14,9	5,0
	3	67,5	8,6	2,1	13,4	8,4
	средн.	69,2	5,6	1,2	16,4	7,6
Концентрат	1	78,3	–	–	11,4	10,3
	2	76,8	4,6	–	10,6	8,0
	3	80,5	3,9	–	10,4	5,2
	средн.	78,6	2,8	–	10,8	7,8
Хвосты	1	–	21,3	3,5	69,5	5,7
	2	–	33,0	2,7	62,1	2,2
	3	–	34,4	2,5	58,1	5,0
	средн.	–	29,6	2,9	63,2	4,3

Показатели обжига и магнитного обогащения сидеритовой руды за период балансовых испытаний, приведенные в табл. 5.9, свидетельствуют о высоком (около 80%) извлечении железа в концентрат, являющимся готовой продукцией. С учетом использовавшейся при

агломерации мелкой фракции — высевок — суммарный процент извлечения железа при обогащении обожженной руды составил 94%.

Таблица 5.9

Показатели обжига и обогащения сидеритовой руды

Наименование продукта	Выход		Содержание железа, %	Извлечение железа, %
	тонн	%		
Обжиг				
Исходная руда	1998,3	100,00	30,70	100,00
Обоженная руда (60–0 мм)	1422,8	71,20	42,95	99,61
Летучие	568,3	28,44	—	—
Пыль	7,2	0,36	39,00	0,39
Грохочение				
Обоженная руда (60–8 мм)	1229,7	61,54	42,70	85,71
Высева 8–0 мм	193,1	9,66	44,20	13,90
Обоженная руда (60–0 мм)	1422,8	71,20	42,95	99,61
Магнитная сепарация				
Концентрат (60–8 мм)	1031,9	51,64	47,4	79,74
Хвосты	197,8	9,00	18,4	5,97
Обоженная руда (60–8 мм)	1229,7	61,54	42,7	85,71

Теплотехническая часть. Из 8 шахтных печей 6 работали с подачей вентиляторного воздуха в бункера охлаждения (под давлением), а печи № 14 и № 17 работали с подсосом охлаждающего воздуха через окна (при разрежении). Печь № 18 была оборудована барабанными питателями, в то время как на остальных печах разгрузка осуществлялась с помощью вибропитателей. Подать вентиляторный воздух в бункера охлаждения всех печей не представлялось возможным из-за пониженной производительности вентиляторов (мощность двигателей в 160 кВт не соответствовала номинальной мощности вентиляторов).

Перед началом испытаний была проведена тарировка барабанных питателей печи № 18, которая показала высокую стабильность их в работе. Затем питатели были настроены на производительность 10 т/ч (по обожженному продукту). Настроить необходимый режим работы остальных печей на производительность 9 т/ч не удалось из-за трудности регулирования производительности вибропитателей.

Необходимо отметить, что конвейерные весы завышали действительную массу обожженного продукта (средняя производительность обжиговых печей по показаниям конвейерных весов составляла 9 т/ч) в результате чего печи были настроены на пониженную производительность (табл. 5.10).

Выполненные в период реконструкции рекомендации институтов по изменению конструкции загрузочных бункеров позволили сократить вредный подсос воздуха в 2,0–2,5 раза. Количество дымовых газов, уходящих из печи, снизилось с 25000 до 18500 м³/ч. Объединение печи с бункерами-охладителями при демонтаже разгрузочных тележек привело к значительному сокращению расхода воздуха на охлаждение.

Внедрение указанных двух мероприятий позволило обеспечить устойчивую работу блока тремя дымососами вместо работающих до реконструкции четырех дымососов, которые не обеспечивали нормальную работу блока в проектном режиме.

Изменение системы охлаждения позволило значительно интенсифицировать процесс, а ликвидация разгрузочных тележек — увеличить на 20% высоту охлаждаемого слоя обожженной руды, в результате чего снизилась температура материала на выходе из бункеров-охладителей и составила в среднем по блоку 84 °С. Необходимо отметить, что даже при производительности 10 т/ч (печь № 18) температура охлаждающейся руды была 70 °С (табл. 5.10). Глубокое охлаждение обожженной сидеритовой руды благоприятно сказалось на показателях магнитной сепарации и подтверждается данными рудоразборки (табл. 5.11).

Таблица 5.10

**Технические показатели работы шахтных печей второго блока
обжиг-обогажительной фабрики**

Наименование показателей	Размер- ность	Балансовые испытания после реконструкции				Балансовые испытания до реконструкции	Проектные показатели
		Номера шахтных печей					
		14; 17 (под разрежением)	11–13, 15, 16 (под давлением)	18	Среднее по блоку		
Производительность по обожженному продукту	т/ч	7,8	7,8	10	8,0	8,8	8,5
Расход природного газа на одну печь	м³/ч	300	250	280	262	312	400
Удельный расход газа на 1 т обоженного продукта	м³/ч	38,0	31,6	28,0	32,4	35,5	47,1
Удельный расход газа на 1 т концентрата	м³/ч	53,8	44,8	39,1	45,8	55,1	73,0
Количество дымовых газов, отбираемых из каждой печи	м³/ч	19000	18000	18500	18500	25000	12000
Разрежение на колошнике	Па	2300	1900	2200	2000	2500	2000–2500
Температура дымовых газов:							
над слоем материала	°C	400–460	400–460	410	400–460	200–300	-
на выходе из шахтных печей	°C	210	240	220	230	70–120	150

Окончание таблицы 5.10

Наименование показателей	Размерность	Балансовые испытания после реконструкции					Балансовые испытания до реконструкции	Проектные показатели
		Номера шахтных печей						
		14; 17 (под разрежением)	11–13, 15, 16 (под давлением)	18	Среднее по блоку			
Температура воздуха на выходе из бункеров-охладителей	°C	100	30	25	35	110–170	160–200	
Разрежение в воздухопроводе на выходе из бункеров-охладителей	Па	1150	650	650	780	1000–1700	1500–2000	
Температура материала на выходе из бункеров-охладителей	°C	110	75	70	84	130–150	80–120	
Температура дымовых газов после газоочистки	°C	–	–	–	45–50	31–33	50–60	
Количество газов, поступающих в дымососное отделение	м³/ч	–	–	–	28000	34000	41000	

Таблица 5.11

Показатели рудоразборки обожженного продукта

Номер печи	Выход продукта, %				
	концентрат	недообжиг	Бурый железняк	Пустая порода	Мелочь 8–0 мм
11	66,6	10,4	2,2	16,2	4,6
12	75,0	–	2,1	15,3	7,6
13	66,4	11,7	2,6	17,6	1,7
14	75,9	3,3	–	19,2	1,6
15	72,9	6,6	2,1	15,3	3,1
16	65,6	17,5	2,0	11,5	3,4
17	63,3	15,7	2,3	16,3	2,4
18	66,1	9,6	2,4	13,8	8,1
Средн.	69,0	9,4	2,0	15,6	4,0

Утилизация физической теплоты нагретого воздуха, поступающего в зону обжига из бункеров-охладителей, привела к снижению расхода природного газа на обжиг сидеритовой руды. За период балансовых испытаний средний расход природного газа на 1 т концентрата составил $45,8 \text{ м}^3$, что ниже (на $9,3 \text{ м}^3$) в сравнении с балансовыми испытаниями, проведенными до реконструкции, и проектного расхода — $73 \text{ м}^3/\text{т}$.

Представляет практический интерес сопоставление данных расхода природного газа при обжиге руды на печах № 14 и № 17, работающих без подачи вентиляторного воздуха, и на остальных печах, где подается воздух.

В случае подачи воздуха в верхние короба бункеров-охладителей расход газа на 1 т концентрата составил $44,8 \text{ м}^3$, а на печах № 14 и № 17 — $53,8 \text{ м}^3$. О значительном снижении потерь теплоты с охлаждающим воздухом на печах, работающих с подачей вентиляторного воздуха, свидетельствует низкая температура воздуха на выходе из бункеров-охладителей. Из табл. 5.10 видно, что эта температура была на уровне 30°C , в то время как до проведения

реконструкции температура охлаждающего воздуха на выходе изменялась от 110 до 170 °С. Балансовые испытания подтвердили целесообразность проведенной реконструкции шахтных печей и позволили наметить ряд мероприятий для дальнейшего совершенствования конструкции шахтных печей и технологии обжига сидеритовых руд. Было решено: заменить на печах второго блока вибропитатели, которые не обеспечивали стабильной нагрузки материала, на питатели барабанного типа, хорошо зарекомендовавшие себя на печи № 18; обеспечить компенсацию температурных расширений кожуха на стыке шахты печи с бункером-охладителем и устранить выбивание нагретого воздуха (отметка 6200); довести до необходимой величины количество вентиляторного воздуха, подаваемого на охлаждение на все шахтные печи второго блока; ускорить введение в эксплуатацию корпуса сортировки и измельчения сидеритовых руд, а также усреднительного склада дробленой грохоченой руды.

В результате выполнения выданных рекомендаций на шахтных печах № 15, 16, 17 взамен вибропитателей были установлены барабанные питатели. Кроме того, на печи № 16 бункер-охладитель был установлен по центру печи. Для оценки эффективности выполненных мероприятий были проведены длительные промышленные испытания на шахтной печи № 16. Перед началом испытаний была проведена тарировка барабанных питателей печи № 16. После этого печь была настроена на производительность 9,5 т/ч. В верхние короба бункера-охладителя был подан вентиляторный воздух в количестве 20000 м³/ч.

За период испытаний качество исходной руды и руды после обжига при оптимальном тепловом режиме приведено в табл. 5.12 и 5.13.

Качество обжига на контролируемой печи в целом по блоку оценивалось по результатам рудоразборки и химическому составу продуктов рудоразборки. Данные рудоразборки свидетельствуют о высокой степени обжига сидеритовой руды в шахтной печи № 16 и в целом по блоку (табл. 5.14).

Таблица 5.12

Химический состав сырой сидеритовой руды

Номер пробы	Содержание, %						
	Fe	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	S	ПМПП
1	31,21	35,74	2,17	11,08	4,83	0,112	32,80
2	32,80	39,80	1,56	10,82	4,70	0,175	32,30
3	30,97	33,81	2,71	10,93	4,58	0,201	31,95

Таблица 5.13

Гранулометрический состав сырой и обожженной сидеритовой руды

Наименование руды	Номер пробы	Содержание фракции (мм), %						
		+60	60–30	30–20	20–16	16–12	12–10	10–0
Сырая сидеритовая руда	1	9,1	52,3	18,1	9,0	4,1	1,8	5,6
	2	5,0	59,7	17,5	9,8	1,8	2,0	4,2
	3	8,4	59,7	16,9	6,0	3,3	2,1	3,6
	средн.	7,5	57,2	17,2	8,3	3,1	1,9	4,5
Обоженная руда	1	4,2	51,9	19,3	9,4	4,1	2,0	9,1
	2	1,2	43,6	24,3	10,1	4,5	3,9	12,4
	3	2,7	47,6	21,2	6,9	4,1	2,7	15,0
	средн.	2,7	47,6	21,9	8,8	4,2	2,9	12,2

Сидеритовая руда в процессе обжига подвергалась достаточно полному обжигу. Остаточные потери массы при прокаливании в обожженной руде, отобранной из печи № 16 при оптимальном режиме, не превышали 3,0%, а в целом по блоку они составили 5,6% (табл. 5.15). О высокой степени завершенности процесса обжига также свидетельствуют данные химического состава продуктов рудоразборки, в частности концентрата, породы и бурого железняка.

Технические показатели работы шахтной печи № 16 за период испытаний в сентябре 1982 г. приведены в табл. 5.16, где также даны средние показатели работы фабрики за 10 месяцев 1982 г., за 1980 г. и проектные величины по второму блоку.

Таблица 5.14

Показатели рудоразборки продуктов обжига

Место отбора	Номер пробы	Содержание продукта, %			
		концентрат	порода	недообжиг	бурый железняк
Печь № 16 барабан № 1	1	78,3	14,7	6,0	1,0
	2	83,5	12,5	3,4	0,6
	3	78,2	16,1	5,3	0,4
Печь №16 барабан № 2	1	85,3	12,2	2,3	0,2
	2	80,8	17,5	0,6	1,1
	3	80,0	17,0	2,6	0,4
	Среднее по печи	81,0	15,0	3,4	0,6
Сборный конвейер	1	81,4	15,7	2,9	—
	2	78,6	17,6	3,6	0,2
	3	78,0	17,0	4,3	0,7
	средн.	79,3	16,8	3,6	0,3

Приведенные данные свидетельствуют о возможности снижения удельного расхода природного газа на процесс обжига при обеспечении хороших показателей обжига и обогащения. Снижение расхода природного газа объясняется утилизацией физической теплоты обожженного продукта и подачей нагретого воздуха в зону обжига. О значительном снижении потерь теплоты с охлаждающим воздухом свидетельствует низкая температура и расход воздуха на выходе из бункера-охладителя шахтной печи № 16 (35°С и 17000 м³/ч соответственно).

В период испытаний в декабре 1982 г. режим обжига на печи № 16 был установлен такой же, что и в сентябре месяце, который поддерживался неизменным до декабря. Производительность печи была установлена равной 10 т/ч по обожженной руде, остальные печи (кроме печи № 17) работали на обычном режиме.

Таблица 5.15

Химический состав продуктов рудоразборки обожженной руды

Номер пробы	Место отбора	Наименование продукта	Содержание, %						
			Fe	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	S	ПМПП
1	барабан № 1	концентрат	51,50	0,18	0,89	13,81	5,14	0,122	1,90
2	барабан № 1	порода	11,30	3,18	8,56	8,26	47,95	0,155	3,17
3	барабан № 1	недообжиг	27,60	27,90	6,33	14,66	3,22	0,063	40,60
4	барабан № 1	бурый железняк	61,10	0,21	0,20	1,28	6,79	0,078	0,78
5	барабан № 1	обоженная руда	45,95	1,58	2,16	14,98	8,89	0,126	2,75
6	барабан № 2	концентрат	50,10	1,15	1,12	15,94	4,58	0,088	2,92
7	барабан № 2	порода	11,30	2,67	15,11	12,10	35,26	0,155	7,27
8	барабан № 2	недообжиг	35,20	36,30	1,56	10,23	4,00	0,046	26,25
9	барабан № 2	бурый железняк	58,70	0,14	2,46	2,45	6,77	0,083	1,06
10	барабан № 2	обоженная руда	45,95	1,93	2,26	15,03	8,89	0,087	3,28
11	сборный конвейер	концентрат	50,30	0,30	1,70	16,10	4,80	0,099	2,30
12	сборный конвейер	порода	11,10	2,80	10,40	10,60	39,81	0,171	3,20
13	сборный конвейер	недообжиг	30,70	29,40	3,90	14,80	3,50	0,114	31,20
14	сборный конвейер	бурый железняк	57,50	3,00	1,50	3,00	6,90	0,134	4,20
15	сборный конвейер	обоженная руда	44,50	4,00	3,90	14,50	9,07	0,097	5,60

Таблица 5.16

Технические показатели работы шахтных печей второго блока ООФ БРУ

Наименование показателей	Размер- ность	Показатели работы шахтных печей			
		Печь № 16 сентябрь 1982 г.	Средние по фабрике за 1980 г.	Средние по фабрике за 10 месяцев 1982 г.	Проектные показатели по второму блоку
Производительность печей по обожженному продукту	т/ч	9,5	7,0	8,1	8,5
Расход природного газа на одну печь	м ³ /ч	299,5	277,9	315	400
Удельный расход газа на 1 т обоженной сидеритовой руды	м ³ /т	31,5	39,07	38,9	47,1
Удельный расход газа на 1 т концентрата	м ³ /т	—	60,4	57,7	73,0
Температура дымовых газов над слоем материала	°С	340–400	—	—	—
Температура дымовых газов в дымопроводе шахтных печей	°С	200	—	—	150
Разрежение на колошнике	Па	2740	—	—	1960–2450
Расход вентиляторного воздуха на охлаждение обожженного продукта	м ³ /ч	20000	—	—	—
Температура воздуха на выходе из бункера охлаждения	°С	35	—	—	150–200
Температура материала на выходе из бункера охлаждения	°С	40–50	—	—	80–120
Количество охлаждающего воздуха на выходе из бункера охлаждения	м ³ /ч	17000	—	—	25500

Таблица 5.17

Химический состав сырой и обожженной сидеритовой руды

Наименование руды	Точка отбора	Содержание, %					
		Fe	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	ППП
Исходная	конвейер	29,2	36,3	4,9	6,1	10,5	33,4
	конвейер	25,9	30,5	8,9	4,5	11,7	35,0
	конвейер	29,3	35,3	6,0	4,7	11,1	33,9
	конвейер	28,9	34,0	4,0	10,0	9,8	30,8
Обоженная	печь № 16	50,2	2,3	3,7	3,3	14,5	3,9
	печь № 16	43,2	7,6	6,8	4,7	13,0	10,3
	печь № 16	40,8	8,8	6,7	8,5	10,3	11,5
Обоженная	конвейер	44,4	2,8	4,8	7,6	13,2	5,7
	конвейер	38,4	6,7	8,2	7,0	13,5	11,1
	конвейер	43,1	1,3	7,0	7,1	13,7	5,6

В отличие от исследований в сентябре в начальный период исследований в декабре месяце на обжиг поступала руда с низким содержанием железа. Это привело к заметному снижению качества обожженной руды (табл. 5.17).

Результаты рудоразборки, приведенные в табл. 5.18, показали, что при уменьшении содержания железа в исходной руде снижается выход концентрата при соответствующем увеличении выхода пустой породы. Повышается количество недообжига в обожженной руде. Однако в целом показатели обжига были выше на печи № 16 по сравнению с другими печами второго блока.

Таблица 5.18

Показатели рудоразборки продуктов обжига и обогащения

Место отбора	Содержание продуктов, %			
	концентрат	порода	недообжиг	бурый железняк
Печь № 16	71,06	25,43	2,44	1,07
	68,40	22,60	7,30	1,10
	63,80	24,70	5,70	5,80
Конвейер	68,60	20,30	10,10	1,00
	62,70	25,60	10,60	1,10
	65,60	22,00	8,70	3,70

Расход природного газа на печи № 16 составил 300 м³/ч и оставался неизменным. Количество недообжига на печи № 16 составляло 3,4%, а в целом по блоку — 3,6%. Удельный расход природного газа на тонну обожженной сидеритовой руды составил в первый период 31,5 м³/т, во второй 30 м³/т, что значительно меньше средних показателей по фабрике за 1980 г. — 39,7 м³/т (базовый период до реконструкции печей) и проектных — 47,1 м³/т. При этом производительность контролируемой шахтной печи была на 15% выше проектной. Температура материала на выходе из бункера-охладителя оставалась на уровне 40–50 °С, а температура и количество воздуха

35–50 °С и 17000 м³/ч соответственно, за счет чего значительно понизились потери теплоты по сравнению с проектным режимом (проектные данные: температура воздуха на выходе из бункеров-охладителей 150–200 °С, количество отводимого воздуха 25500 м³/ч). Проведенные исследования подтвердили ранее сделанный вывод, что качество обжига в значительной степени зависит от химического состава исходной руды [140, 141]. Так, во второй период испытаний при снижении содержания железа и повышении карбоната кальция в исходной руде количество недообжига в обожженной руде возросло в среднем на печи № 16 до 5,1%, а по блоку 9,8%. Однако в дальнейшем при повышении качества исходной руды количество недообжига на контролируемой печи понизилось до 0,5%.

Таким образом, длительные промышленные испытания и проведенные исследования позволили рекомендовать режим работы печи № 16 для освоения на всех печах второго блока обжиг-обогащительной фабрики после завершения реконструкции. Для дальнейшего улучшения работы шахтных печей второго блока было предложено закончить оборудование печей № 11, 12, 13 и 14 барабанными питателями. При этом бункера-охладители рекомендовалось установить по центру шахтных печей и присоединить их непосредственно к печам, а также поставить дополнительный вентилятор для автономной подачи воздуха в бункера-охладители.

5.3. Влияние вещественного состава исходной сидеритовой руды на показатели процессов обжига и обогащения

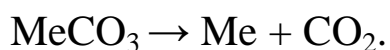
Наряду с конструктивными параметрами большое влияние на показатели работы шахтных печей оказывает состав исходной сидеритовой руды. Процентное содержание отдельных компонентов в руде может изменяться в широких пределах (см. раздел 1.1). Это объясняется условиями образования руд, глубиной залегания, составом вмещающих их пород и тем, что карбонатные сидеритовые руды

сложены различными текстурно-минералогическими разновидностями. Среднегодовой химический состав сидеритовой руды, поступающей в последние годы на обжиг-обоганительную фабрику, был сравнительно стабильным (при некотором уменьшении содержания железа и увеличении содержания карбоната кальция), хотя в отдельные периоды работы фабрики наблюдались значительные колебания химического состава.

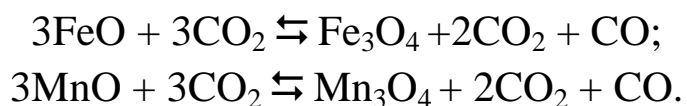
Качество руды, поступающей на обжиг, в значительной мере влияет на тепловой баланс шахтных печей и показатели магнитного обогащения, особенно важны содержания в руде монооксида железа FeO и карбонатов [142]. При повышенном количестве FeO выделяющейся теплоты от его окисления достаточно для компенсации эндотермического эффекта реакций разложения карбонатов.

Работа шахтных печей на руде с пониженным содержанием FeO (даже при достаточно высоком содержании в руде железа) всегда связана с перерасходом топлива и невысокими технико-экономическими показателями. Ниже рассмотрено влияние состава исходной сидеритовой руды на показатели процессов обжига и обогащения.

При обжиге сидеритовой руды в шахтной печи происходит разложение карбонатов железа FeCO_3 , магния MgCO_3 и марганца MnCO_3 , образующих изоморфную смесь, и карбоната кальция CaCO_3 по реакции:



Разложение карбонатов железа и марганца осложнено окислением низших оксидов этих элементов выделяющимся при разложении диоксидом углерода по стехиометрическим уравнениям:



Две последние реакции обратимы и, как следует из диаграммы равновесия, не могут дойти до конца в направлении образования

оксидов Fe_3O_4 и Mn_3O_4 . При обжиге руды в окислительной атмосфере Fe_3O_4 и Mn_3O_4 доокисляются кислородом воздуха до Fe_2O_3 и Mn_2O_3 , а CO — до CO_2 .

Для расчета и сравнения затрат теплоты на декарбонизацию бакальской сидеритовой руды различного состава рассмотрим химические составы проб, полученных при балансовых испытаниях на шахтных печах в различные периоды (табл. 5.19), и химические составы проб, пересчитанные на содержание в них карбонатов (табл. 5.20).

Таблица 5.19

***Химический состав проб сидеритовой руды,
отобранных в различные периоды испытаний***

Наименование компонентов сидеритовой руды	Содержание, %, в период испытаний				
	1	2	3	4	Среднее за четыре периода
Fe	33,17	30,70	31,66	28,27	30,25
FeO	39,10	37,70	36,50	34,00	36,40
Fe_2O_3	3,97	2,00	4,70	2,65	2,80
CaO	2,00	3,60	2,15	6,10	3,43
SiO_2	6,50	5,90	4,81	5,00	8,11
MgO	8,80	9,90	10,94	10,80	9,45
MnO	1,20	1,20	1,20	1,20	1,23
Al_2O_3	2,46	2,03	2,80	1,93	2,35
S	0,10	0,19	0,16	0,17	0,16
ПМПП	35,87	37,48	36,74	38,15	36,07

Используя свойство аддитивности теплот реакции и зная теплоты образования веществ, участвующих в реакции (табл. 5.21) [143], нетрудно найти тепловые эффекты реакций разложения карбонатов и окисления низших оксидов железа и марганца. В табл. 5.22 представлены результаты расчетов расхода теплоты на процесс с учетом

термодинамических превращений и эквивалентного расхода природного газа с поправкой на КПД печи, принятый равным 75%, в зависимости от химического состава руд. Качество продуктов обжига и обогащения оценивалось по показателям рудоразборки продуктов обжига (табл. 5.23).

Таблица 5.20

***Химический состав проб сидеритовой руды,
пересчитанный на содержание карбонатов***

Наименование компонентов сидеритовой руды	Содержание, %, в период испытаний				
	1	2	3	4	Среднее за четыре периода
FeCO ₃	63,05	60,80	58,86	54,83	58,70
Fe ₂ O ₃	3,97	2,00	4,70	2,65	2,80
CaCO ₃	3,57	6,43	3,84	10,89	6,12
SiO ₂	6,50	5,90	4,81	5,00	8,11
MgCO ₃	18,41	20,71	22,89	22,59	19,77
MnCO ₃	1,94	1,94	1,94	1,94	1,94
Al ₂ O ₃	2,46	2,03	2,80	1,93	2,35
S	0,10	0,19	0,16	0,17	0,16

Таблица 5.21

***Величины теплот образования
различных химических соединений [143]***

Химические соединения	Теплота образования ($-\Delta H_{298}$)	
	кДж/моль	МДж/кг
FeO	263,68	3,67
MnO	384,93	5,43
MgO	601,24	14,92
CaO	635,10	11,33
Fe ₃ O ₄	1117,71	4,83
Mn ₃ O ₄	1386,58	6,06
Fe ₂ O ₃	821,32	5,14

Химические соединения	Теплота образования ($-\Delta H_{298}$)	
	кДж/моль	МДж/кг
Mn_2O_3	959,81	6,08
FeCO_3	747,68	6,45
MnCO_3	894,96	7,79
MgCO_3	1096,21	13,00
CaCO_3	1206,00	12,05
CO_2	393,51	8,94
CO	110,50	3,95

Анализ представленных данных показывает, что расход природного газа и показатели процессов обжига и обогащения в значительной мере зависят от состава исходной руды. Так, при проведении балансовых испытаний в период 1 на обжиг поступала руда с высоким содержанием карбоната железа (39,1% FeO) и пониженным содержанием карбонатов кальция (2,0%; CaO) и магния (8,8% MgO). Суммарный тепловой эффект от реакций разложения и окисления оказался в этом случае положительным и топливо требовалось только на компенсацию тепловых потерь с отходящими газами, материалом и через кладку печи, что объясняет высокие показатели обжига и обогащения, полученные в этом периоде. В период 2 качество исходной руды было ниже: содержание карбонатов кальция и магния в руде повысилось, а карбоната железа уменьшилось. Расход теплоты на термохимические превращения составил 7,04 МДж на 100 кг исходной руды.

Если пересчитать ее на эквивалентный расход природного газа ($Q_H^p = 35590$ кДж/м³), то в период 2 дополнительный расход природного газа на обжиг по сравнению с периодом 1 составил 3,67 м³/т обожженной руды, что соответствует 11,33% общего расхода газа на обжиг 1 т руды. Однако за счет сокращения тепловых потерь после реконструкции шахтных печей удельный расход газа в период 2 был ниже на 3,1 м³/т обожженной руды по сравнению с периодом 1 (удельный расход газа в период 1–35,5 м³/т).

Таблица 5.22

**Расход теплоты на процесс декарбонизации сидеритовой руды
различного химического состава с учетом реакций окисления**

Период испытаний	Расход (-) и приход (+) теплоты, МДж, на 100 кг исходной руды при						Общий тепловой эффект
	разложении			окислении			
	FeCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	FeO	MnO	
1	-49,25	-22,15	-6,33	-1,97	+80,00	+1,61	+1,91
2	-47,49	-24,92	-11,40	-1,97	+77,13	+1,61	-7,04
3	-45,98	-27,55	-6,81	-1,97	+74,68	+1,61	-6,02
4	-42,83	-27,18	-19,30	-1,97	+69,56	+1,61	-20,11

Примечание. На 1 т обожженной руды расход газа составил:

эквивалентный – 0,78; 2,89; 2,47; 8,23 м³;

реальный – 35,50; 32,40; 31,50 и 30,00 м³ для периодов 1, 2, 3 и 4 соответственно

Таблица 5.23

Показатели рудоразборки продуктов обжига

Период испытаний	Выход продуктов, %			
	концентрат	пустая порода	недообжиг	бурый железняк
1	80,8	15,8	1,2	2,2
2	74,5	15,7	7,7	2,1
3	81,0	15,0	3,4	0,6
4	68,6	20,3	10,1	1,0

Следует обратить внимание на высокий расход теплоты на декарбонизацию (20,11 МДж на 100 кг руды) во время проведения испытаний в период 4, когда на обжиг поступала руда с повышенным содержанием карбоната кальция и пониженным содержанием карбоната железа. Расход природного газа составил в этом случае 8,24 м³/т обожженной руды, что соответствует 27,47% общего расхода газа. Этим объясняется и возрастание количества недообжига в готовом продукте по сравнению с испытаниями в периоде 3. В дальнейшем при улучшении качества исходной руды количество недообжига на контролируемой печи снизилось до 0,5% при неизменных производительности печи и расходе газа.

Существенно влияет на обжиг содержание в сидеритовой руде карбоната кальция, который входит в состав минералов доломит–анкерит. Разложение этих минералов сопровождается высоким потреблением теплоты и происходит в высокотемпературной зоне шахтной печи при 800–900 °С. Даже незначительное (на 1–3%) повышение содержания карбоната кальция в исходной руде заметно снижает интенсивность и качество процесса обжига, и ухудшает показатели магнитного обогащения.

Расчеты показывают, что увеличение на 1% содержания FeO в исходной руде уменьшает расход природного газа на 0,40 м³/т обожженной руды, такое же увеличение содержания CaO и MgO увеличивает его расход на 1,75 и 1,40 м³/т соответственно. Таким образом, дальнейшего сокращения расхода природного газа на обжиг

и увеличения производительности шахтной печей можно добиться путем предварительного обогащения исходной руды в тяжелых суспензиях при удалении минералов типа доломит-анкерит и сланцев, входящих в состав пустой породы.

5.4. Температурный режим и тепловой баланс шахтной печи

Во время проведения промышленных исследований на шахтной печи № 16 были получены экспериментальные данные, характеризующие работу печи в этот период. В течение длительного периода времени параметры и показатели процесса обжига на контролируемой печи поддерживались неизменными, что позволило получить достоверные данные о работе печи в анализируемый период для составления теплового баланса. Расходы воздуха, подаваемого в шахтную печь и отсасываемого из печи, и колошникового газа были замерены по известной методике при помощи трубки ВТИ. Совпадение рассчитанного по химическому анализу количества колошникового газа и измеренного трубкой ВТИ было достаточно хорошим. Расхождение не превышало 6%. Для определения производительности печи несколько раз проводили тарировку барабанных питателей с провешиванием продуктов обжига, определением химического состава обожженного продукта и проведением рудоразборки.

Исходные данные для составления теплового баланса:

Производительность печи по обожженному продукту, т/ч..... 10

Количество воздуха, отсасываемого из печи, с учетом расхода на аспирацию в районе выгрузки, м³/ч 17000

Содержание влаги в исходной руде, %..... 1

Расходы:

природного газа на отопление, м³/ч 300

колошникового газа на выходе из печи с учетом

подсоса воздуха через загрузочные бункера, м³/ч 17000

воздуха, подаваемого на охлаждение

в шахтную печь, м³/ч.....15000

дымовых газов, м³/ч5850

исходной руды на 1 т обожженной, т/т.....1,46

Температуры, °С:

колошникового газа200

поступающего в печь воздуха.....5

воздуха на выходе из печи60

дымовых газов, поступающих в печь1050

материала на выходе из печи70

Анализ статей теплового баланса показывает (табл. 5.24), что при работе печи на руде достаточно хорошего качества приход теплоты от реакций окисления почти полностью компенсирует расход теплоты на разложение карбонатов. В этом случае 91% теплоты от сгорания газа тратится на компенсацию тепловых потерь с уходящими газами, охлаждающим воздухом, обожженным продуктом в окружающую среду. После проведения реконструкции потери теплоты с обожженным продуктом и охлаждающим воздухом существенно снизились и не превышали 6,68%, что позволило сократить расход газа на контролируемой печи примерно на 25%. Потери теплоты с колошниковым газом остаются на прежнем уровне и составляют 22,50% от общего расхода теплоты.

Расчеты зональных тепловых балансов позволяют определить количество воздуха, поступающего из зоны охлаждения в зону обжига шахтной печи (5970 м³/ч). Учитывая, что количество дымовых газов, поступающих в печь составляет 5850 м³/ч, а объем диоксида углерода, выделяющегося из руды и скорректированного на расход кислорода, поглощенного из дымовых газов при окислении оксидов железа и марганца, равен 1080 м³/ч, количество воздуха, подсасываемого через загрузочные бункеры, составит: 17000 – 5970 – 5850 – – 1080 = 4100 м³/ч. Расход колошникового газа без учета подсосов воздуха через бункеры в этом случае равен 12900 м³/ч при температуре 260 °С.

Таблица 5.24

**Тепловой баланс шахтной печи
при окислительном обжиге сидеритовой руды**

Название статей	Количество теплоты		
	МВт	МДж на 1 т обожженной руды	%
Приход теплоты			
С дымовыми газами $(5850/3600) \cdot 1050 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}$	2,56	921,60	44,99
От реакции окисления (табл. 4.22) $762,9 \cdot 1,46 \cdot 10/3600$	3,09	1112,40	54,31
С воздухом $(15000 \cdot 300 \cdot 18,86/3600) \cdot 5 \cdot 1,29 \cdot 10^{-3}$	0,40	14,40	0,70
Суммарный приход теплоты	5,69	2048,40	100
Расход теплоты			
С колошниковым газом $(17000/3600) \cdot 200 \cdot 1,36 \cdot 10^{-3}$	1,28	460,80	22,50
На разложение карбонатов (табл.4.22) $823,1 \cdot 1,46 \cdot 10/3600$	3,34	1202,40	58,70
С охлаждающим воздухом $(17000/3600) \cdot 60 \cdot 1,29 \cdot 10^{-3}$	0,37	133,20	6,50
С обожженным продуктом $(1000/3600) \cdot 70 \cdot 0,65 \cdot 10^{-3}$	0,01	3,60	0,18
На испарение внешней влаги $2637,81 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot 1,46 \cdot 10/3600$	0,11	39,60	1,93
Потери в окружающую среду и невязка теплового баланса	0,58	208,80	10,19
Суммарный расход теплоты	5,69	2048,40	100

Из расчета зональных тепловых балансов шахтной печи следует, что снизить температуру дымовых газов при заметном потреблении теплоты на эндотермические реакции в зоне обжига не удастся.

В случае ухудшения качества руды (например, в период 4 испытаний) и повышения производительности температуру колошникового газа следует увеличить, чтобы избежать недообжига.

При существенном улучшении качества руды, которого можно ожидать при ее обогащении в тяжелых средах, потери теплоты с колошниковым газом можно уменьшить на 10–15%.

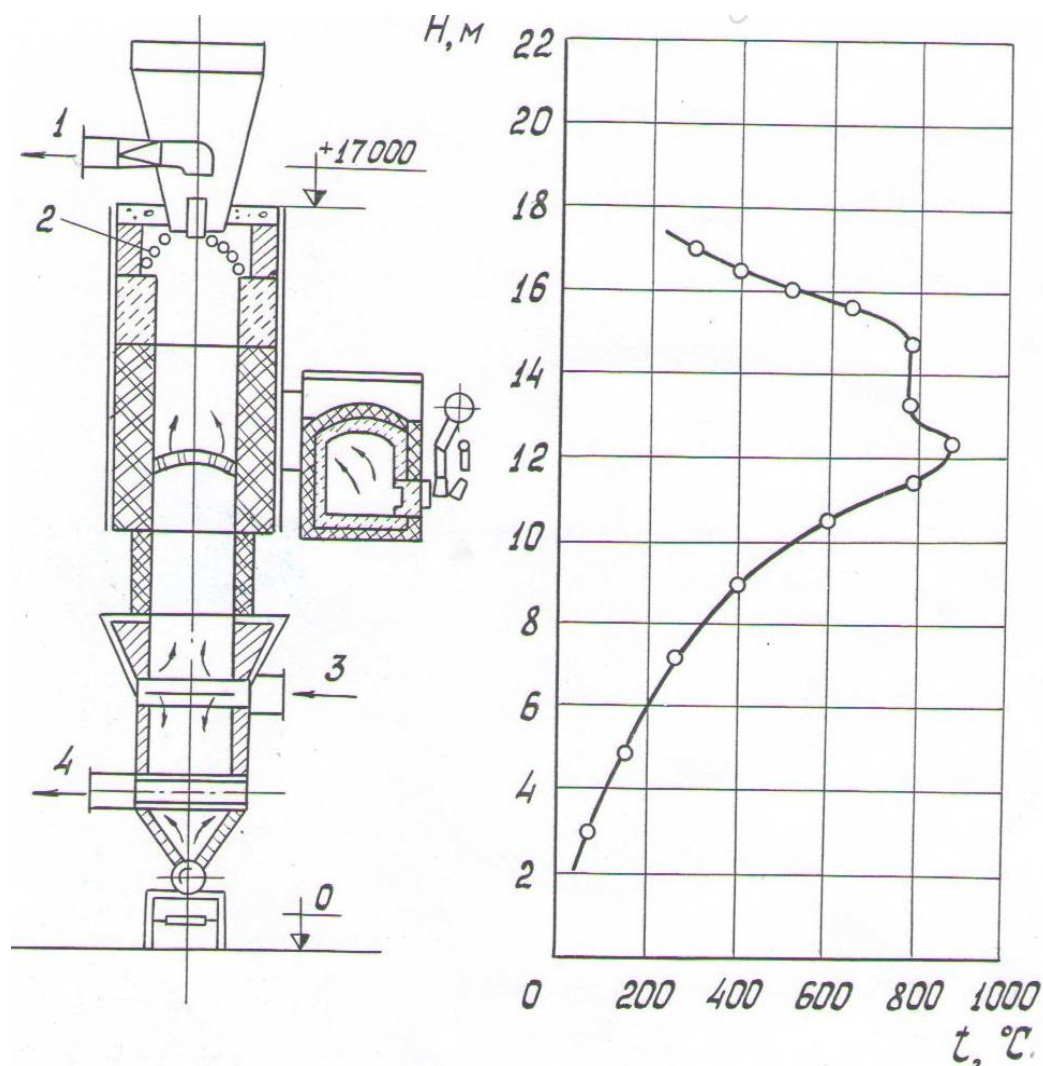


Рис. 5.3. Изменение температуры в слое по высоте печи:
 1 – отвод колошникового газа; 2 – место ввода термопары;
 3 – подвод охлаждающего воздуха; 4 – отвод охлаждающего воздуха

Изучение распределения температур по высоте зон подогрева и обжига шахтной печи проводили методом вертикального зондирования. Трубу, состоящую из сборных колен, внутри которой находилась термопара, вставляли в отверстие на колошнике шахтной печи. Труба захватывалась материалом и вместе с ним опускалась по оси отверстия. Измерение температур в зоне охлаждения получено методом горизонтального зондирования. Изменение температур по высоте печи представлено на рис. 5.3. Интересно отметить, что уже на расстоянии одного метра ниже уровня засыпи температуры в слое достигали величины 850–900 °С. Снижение уровня температур при дальнейшем опускании термопары объясняется отклонением ее от вертикали и смещением в сторону кладки печи, где температура ниже из-за подсосов воздуха между кожухом и кладкой и через неплотности в кладке. Повышение температур в конце зоны обжига связано с выделением теплоты в этой области за счет протекания экзотермических реакций окисления низших оксидов железа и марганца. В целом можно отметить, что высокотемпературная область занимает значительный объем (80% от объема зон подогрева и обжига), что благоприятно сказывается на показателях процесса обжига и обогащения.

5.5. Особенности десульфурации при обжиге бакальских сидеритовых руд

Бакальские сидеритовые руды содержат значительное количество серы и перед использованием в доменных печах их подвергают десульфурации. В этих рудах сера находится в основном в сульфидной форме и представлена минералом пиритом, реже встречаются пирротин, халькопирит, галенит, сфалерит, в небольших количествах барит [58]. В связи с этим удаление серы из сидеритовой руды связано прежде всего с окислением пирита при обжиге, которое изучено достаточно полно. По сравнению с окислением чистых сульфидов десульфурация при обжиге сидеритовой руды имеет более сложный

характер, так как сопровождается взаимодействием продуктов окисления пирита и разложения сидеритовой руды.

Изучение процесса десульфурации сидеритовых руд проводили в лабораториях института Уралмеханобр и филиала УГТУ–УПИ в г. Первоуральске [144]. Для опытов использовали три пробы массой по 20 кг, характеризующиеся близким содержанием железа и шлакообразующих, но отличающиеся содержанием серы (табл. 5.25).

Таблица 5.25

Химический состав сидеритовой руды

Номер образца	Содержание, %								
	Fe	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	S	ПМПП
1	34,46	9,22	5,56	1,74	8,38	1,87	1,82	0,26	29,84
2	33,80	0,36	4,50	0,48	9,44	1,84	1,20	0,67	33,10
3	34,20	0,28	3,76	0,54	9,50	1,86	1,30	0,99	34,10

Опытная установка представляла собой трубчатую печь сопротивления. Количество выделившейся из образцов серы определяли йодометрическим методом. Результаты титрования в период интенсивного выделения диоксида серы фиксировали через каждые 2 мин. Степень десульфурации при обжиге оценивалась отношением количества серы, удаленной при опыте к исходному содержанию в образце руды до обжига.

Для изучения влияния температуры обжига на процесс десульфурации образцы руды нагревали со скоростью 5–6 °С/мин до 800, 900, 1000, 1100 и 1200 °С и при каждой температуре выдерживали в течение 1 ч. Такой режим нагрева соответствовал режиму обжига руды в промышленной шахтной печи [142]. Нижний предел температуры обжига установлен в ходе предварительных опытов, которые показали, что при более низкой температуре сера из образцов руды практически не удаляется. Верхний предел температуры обжига выбран из условия отсутствия размягчения образцов руды, которое

начинается при температурах выше 1200 °С. Диаметр образцов руды составлял 30 мм.

Из данных, приведенных на рис. 5.4, следует, что с повышением температуры обжига и заданной продолжительности нагрева степень десульфурации возрастает. Так, если к концу опыта при 800 °С она составляла 12%, то при 1000–1200 °С — 92–99%.

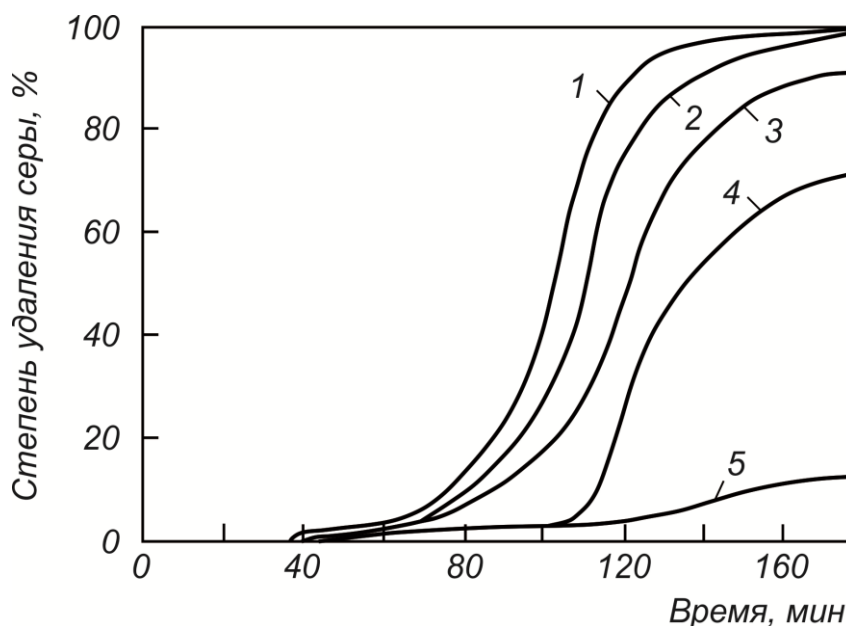


Рис. 5.4. Зависимость степени десульфурации от продолжительности обжига образцов руды ($d = 30$ мм) при 1200 (1), 1100 (2), 1000 (3), 900 (4) и 800 (5) °С

На кривых скорости удаления серы (рис. 5.5) видны два резко выраженных максимума, указывающих на сложный характер десульфурации при обжиге руды. Удаление серы из образцов начинается при 380–420 °С, и с дальнейшим повышением температуры скорость десульфурации резко возрастает. Однако при 490–520 °С процесс замедляется, а в интервале 600–700 °С удаление серы практически прекращается. Выше 750 °С скорость удаления серы вновь увеличивается и определяется конечной температурой обжига. Максимальная

скорость при 800 °С составляет 0,2%/мин (в два раза меньше, чем при 440 °С), а при 900 °С она возрастает до 3,3%/мин, т.е. в 16 раз.

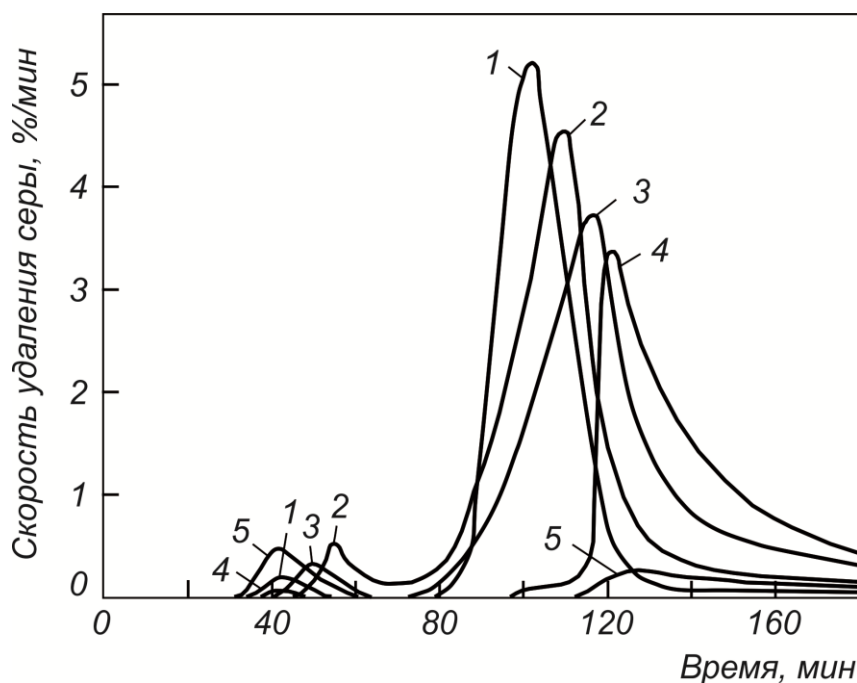


Рис. 5.5. Зависимость скорости десульфурации от продолжительности обжига руды при температуре 1200 (1), 1100 (2), 1000 (3), 900 (4) и 800 (5) °С

Таким образом, при достижении температур обжига 490–520 °С скорость удаления серы резко уменьшается, но вновь возрастает при температурах выше 700 °С. Следовательно, замедление десульфурации в интервале 500–700 °С свидетельствует о протекании процессов, тормозящих ее. Специальными опытами было установлено, что при температуре начала разложения карбонатов (500–520 °С) десульфурация полностью прекращается и начинается вновь лишь при температурах выше 800 °С, когда разложение карбонатов железа, марганца и магния заканчиваются. В период прекращения десульфурации определялось количество выделившихся газов, которое практически совпало с количеством диоксида углерода, полученного от разложения

карбонатов железа, марганца и магния. Причем резкая интенсификация процесса происходит не сразу после окончания разложения карбонатов, а после повышения температуры в печи до 900–950 °С. Следовательно, тормозящее действие на десульфурацию оказывает не само разложение карбонатов, а связанное с ним образование сульфатов железа, марганца, магния и кальция. Установлено, что значительное сульфатообразование происходит при 600 °С, однако скорость процесса при этих температурах мала. С ростом температуры образование сульфатов ускоряется, причем при обжиге сидеритовой руды образуется в основном сульфат магния [48]. Чистый сульфат магния начинает разлагаться при 890 °С, и это разложение протекает с большей скоростью при 1150 °С. Присутствие в руде оксидов железа, кремния и алюминия снижает температуру разложения сульфата магния MgSO_4 (начало разложения отмечается при 700 °С, а интенсивно этот процесс протекает при 900 °С). Главную роль при этом играет оксид железа Fe_2O_3 , образующийся при разложении сидероплезита с последующим окислением монооксида железа FeO до Fe_2O_3 . В результате взаимодействия образуется магнезиоферрит:



Установлено, что диссоциация карбонатов не препятствует сульфатообразованию и скорость их диссоциации при низких температурах (600—700 °С) значительно выше скорости образования сульфатов.

Анализ изменения фазового состава сульфатной серы в зависимости от температуры и продолжительности обжига сидеритовой руды показал, что образования сульфатов железа и марганца практически не происходит, так как уже при 600 °С они становятся неустойчивыми. При температуре до 800 °С 85–95% сульфатной серы присутствует в виде сульфата магния, который по мере повышения температуры разлагается. Одновременно с этим уменьшается доля сульфатной серы и повышается общая степень десульфурации. При темпера-

турах выше 1000 °С она достигает 90–98%. Оставшаяся сера на 1/3 находится в виде сульфидов и на 2/3 в сульфатной форме и, главным образом, в виде более устойчивого при высоких температурах сульфата кальция.

Таким образом, десульфурация при обжиге бакальской сидеритовой руды имеет сложный характер. В начальной стадии обжига (до 800 °С) процесс задерживается вследствие разложения карбонатов, а при более высокой температуре (до 900 °С) — из-за интенсивного образования сульфата магния. В процессе обжига практически вся сера, содержащаяся в сырой сидеритовой руде в виде сульфидов, переходит в сульфатную форму. Поэтому удаление серы при обжиге бакальской руды в конечном счете сводится к задаче разложения сульфатов.

Выявленная зависимость процессов десульфурации от температуры обжига объясняет причины неудовлетворительного удаления серы при обычном низкотемпературном обжиге сидеритовой руды. Успешное удаление серы возможно только при высокотемпературном обжиге (выше 1000 °С).

Влияние исходного содержания серы в сидеритовой руде, изменяющегося от 0,300 до 7,925%, на десульфурацию изучали на бразцах руды размером 25 мм при 900 и 1100 °С до полного прекращения процесса. Результаты, приведенные на рис. 5.6, показывают, что при повышении исходного содержания серы в образцах руды десульфурация замедляется при обеих температурах обжига. Конечная степень ее при длительном обжиге практически не зависит от исходного содержания серы в руде.

Для изучения влияния крупности кусков руды на процесс десульфурации обжигали образцы размером 10, 20, 30, 40 и 50 мм с исходным содержанием серы 0,99% в потоке воздуха со скоростью нагрева 10 °С/мин с последующей выдержкой при 1100 °С до полного прекращения удаления серы. Из кривых, приведенных на рис. 5.7, следует, что с укрупнением кусков руды карбонаты разлагаются дольше.

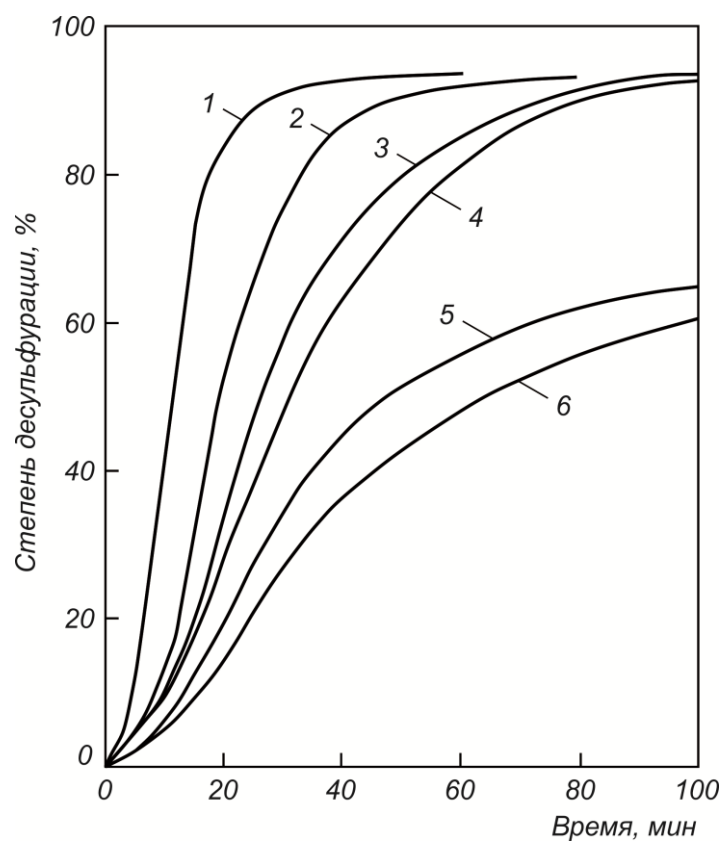


Рис. 5.6. Влияние продолжительности обжига на степень десульфурации для образцов руды с исходным содержанием серы 0,300 (1); 2,140 (2); 3,670 (3); 7,925 (4); 0,677 (5); 2,382 (6)% при температуре обжига 900(1–4) и 1100 (5,6) °C

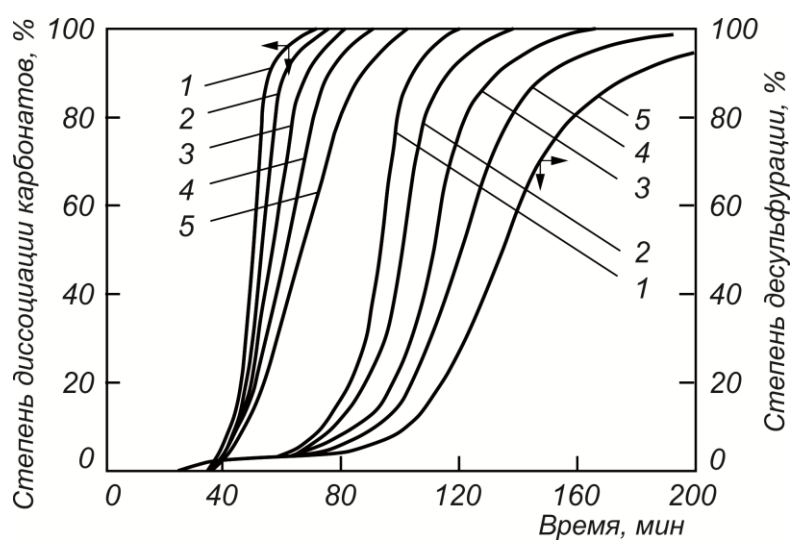


Рис. 5.7. Изменение степени диссоциации карбонатов и степени десульфурации в зависимости от продолжительности обжига для кусков крупностью 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 50 (5) мм

Это задерживает десульфурацию и увеличивает время, необходимое для достижения определенной степени удаления серы. При заданном режиме обжига укрупнение куска руды от 10 до 50 мм приводит к увеличению продолжительности разложения карбонатов от 62 до 100 мин, а длительность десульфурации до степени удаления серы 90% возрастает от 104 до 178 мин.

Это происходит не линейно, а в соответствии с уравнением:

$$\tau = Ad^B + C,$$

где τ — длительность процесса, мин; d — размер куска руды, мм; A, B, C — коэффициенты.

Для кусков более 10 мм и степени десульфурации 90%, необходимой при подготовке сернистой бакальской сидеритовой руды к доменной плавке, уравнение принимает вид:

$$\tau = 0,318d^{1,413} + 93,8.$$

Отсюда следует, что при размере куска 70 мм обжиг с целью удаления 90% серы должен длиться не менее 220 мин, а с учетом меньшего окислительного потенциала газовой фазы в шахтной печи еще дольше. Поэтому для успешного удаления серы при высокотемпературном обжиге сернистой сидеритовой руды размер куска следует ограничивать величиной 40–50 мм.

Влияние состава газовой фазы на полноту и скорость удаления серы при обжиге руды изучали в потоках воздуха, диоксида углерода и азота. Куски крупностью 25 мм нагревали в изотермических условиях при 800–1200 °С (с интервалом 100 °С). Расход газов составлял 0,7 л/мин. Применительно к потоку воздуха полученные данные приведены на рис. 5.8.

Установлено, что закономерность удаления серы в потоках азота и диоксида углерода остается такой же, как и в атмосфере воздуха. Однако скорость удаления серы с уменьшением окислительного

потенциала газовой фазы падает, и особенно резко при высоких температурах. Если при 800°C удаление серы в течение 1 ч составляет 16–20% в зависимости от состава газовой фазы, то при 1000°C за это же время в потоке воздуха составляет 92%, диоксида углерода — 78% и азота — 64%.

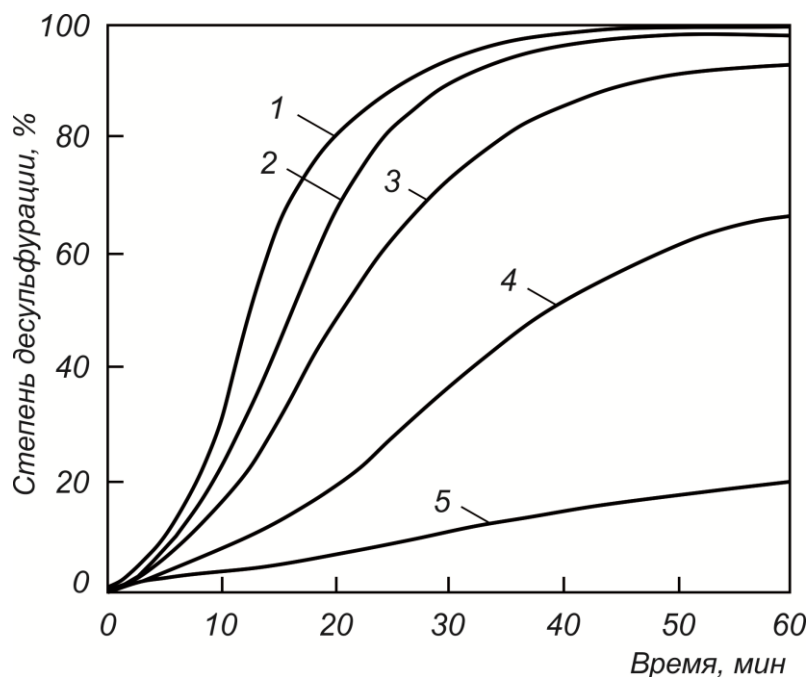


Рис. 5.8. Зависимость степени десульфурации в процессе изотермического обжига руды в потоке воздуха от продолжительности при температуре обжига 1200 (1), 1100 (2), 1000 (3), 900 (4) и 800 (5) $^{\circ}\text{C}$

Низкая степень удаления серы при 800°C в потоке воздуха связана с образованием при этой температуре прочных сульфатов магния и кальция. Значительное удаление серы при высоких температурах в потоке очищенного азота происходит за счет кислорода руды.

В последующих опытах куски руды ($d = 30$ мм) нагревали со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 1100°C и выдерживали при этой температуре до полного прекращения десульфурации. Установлено, что в период разложения карбонатов независимо от состава газовой фазы сера не удаляется. Не оказывая решающего воздействия на скорость диссоциации карбонатов, состав газовой фазы существенно влияет на удаление серы при обжиге руды. Так, 90% серы удаляется в потоке

воздуха в течение 127 мин, диоксида углерода — 180 мин, азота — 240 мин. Следовательно, замедление десульфурации в сидеритовой руде при обжиге затруднено не разложением карбонатов, а меньшим окислительным потенциалом газовой фазы в случае обжига в потоках азота и диоксида углерода по сравнению с обжигом в потоке воздуха. Кроме того, необходимо отметить и меньшую сульфатизацию оксидов по сравнению с обжигом в потоке воздуха (табл. 5.26).

Таблица 5.26

***Изменение содержания сульфатной серы
в обожженной сидеритовой руде в зависимости
от состава газовой фазы и температуры обжига***

Температура, °С	Содержание серы, %, при разных составах газовой фазы		
	воздух	диоксид углерода	азот
800	84	47	28
900	78	28	16
1000	63	17	15
1100	59	14	10
1200	54	13	8

Таким образом, газовая фаза с более высоким окислительным потенциалом способствует десульфурации сидеритовой руды при обжиге, но ускоряя образование прочных сульфатов магния и кальция, задерживает десульфурацию. Однако при высоких температурах обжига скорость разложения сульфатов больше скорости их образования и повышение окислительного потенциала газовой фазы ускоряет десульфурацию. Тем не менее, достаточно высокая степень удаления серы (до 90% за 3 ч) достигается при обжиге руды крупностью 30 мм в потоке диоксида углерода.

Один из конечных этапов процессов разложения карбонатов и десульфурации-молекулярная диффузия газообразных продуктов реакций от реакционной поверхности к внешней за счет градиента

концентраций в куске руды. В свою очередь, градиент концентраций, а следовательно, и скорость диффузии, зависят от скорости отвода продуктов реакции с внешней поверхности куска к ядру газового потока. Эта скорость определяется скоростью потока, омывающего кусок руды.

Влияние скорости газового потока на процессы десульфурации и разложения карбонатов изучали на содержащих 2% серы кусках сидеритовой руды крупностью 25 мм при 1100 °С. Расход воздуха изменяли от 0,1 до 0,9 л/мин, а соответствующую ему скорость — от 0,32 до 3,35 см/с.

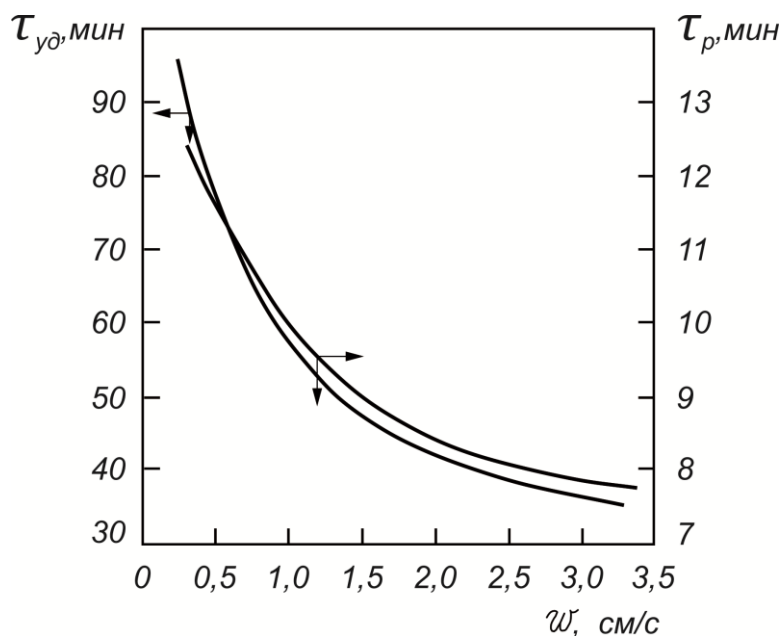


Рис. 5.9. Зависимость продолжительности удаления 90% серы ($\tau_{уд}$) и продолжительности разложения карбонатов (τ_r) при обжиге руды от скорости потока воздуха

Полученные данные (рис. 5.9) указывают на зависимость продолжительности удаления серы и разложения карбонатов при обжиге руды от скорости потока воздуха. Эта зависимость для кусков руды крупностью 25 мм и при температуре 1100 °С может быть выражена уравнениями:

— продолжительность полного разложения карбонатов

$$\tau_p = 6,35w^{-0,311} + 3,42;$$

– продолжительность удаления 90% серы

$$\tau_{y\partial} = 48,50w^{-0,506} + 9,50,$$

где w — скорость потока воздуха на свободное сечение реакционной трубы, см/с.

Установлено, что при ускорении потока воздуха до 1,5 см/с скорость разложения карбонатов и десульфурации резко возрастает. Дальнейшее увеличение скорости потока уже мало влияет на протекание указанных процессов. В промышленных условиях обжига сидеритовой руды размер кусков больше, а окислительный потенциал газовой фазы меньше, чем при обжиге в потоке воздуха. Поэтому критические скорости газа, при которых скорость десульфурации не будет зависеть от скорости газового потока в шахтных печах для обжига сидеритовой руды, будут выше.

С целью проверки полученных результатов были проведены промышленные исследования обжига сидеритовой руды в шахтной печи Бакальского рудоуправления. Температуру в зоне обжига изменяли, повышая или уменьшая расход природного газа. Пробы сырой и обожженной руды анализировали на содержание общей серы, а в некоторых пробах обожженной руды — на долю серы в сульфатной форме. По результатам химического анализа устанавливали степень десульфурации, которая составляла 14; 33; 50; 68 и 86% соответственно при 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С. Из этих данных следует, что только при температуре обжига выше 1000 °С степень десульфурации приближается к 90%. Крупность дробления руды перед обжигом следует ограничивать размером 50 мм.

Трудность удаления серы из руды при умеренных температурах связана с развитием процессов разложения карбонатов железа, магния и марганца при этих температурах, а также с необходимостью разложения прочных сульфатов (прежде всего сульфатов магния),

образующихся при окислении пирита при обжиге сидеритовой руды. Об этом свидетельствуют и данные анализа образцов (табл. 5.27), из которого следует, что наилучшие результаты по десульфурации получены при температуре обжига 1120 °С.

Таблица 5.27

Содержание общей и сульфатной серы в сидеритовой руде, обожженной при разных температурах

Руда	Содержание серы, %		Доля сульфатной серы, %, от общей
	общей	сульфатной	
Сырая обожженная при t , °С	0,300	0,012	4
660	0,226	0,180	80
1010	0,094	0,090	96
1120	0,054	0,043	80

5.6. Определение расхода твердого топлива на обжиг сидеритовых руд в различных газовых средах

В настоящее время основным способом металлургической подготовки сидеритовых руд к доменной плавке является их окислительный обжиг в шахтных печах с целью удаления диоксида углерода и повышения содержания железа. С повышением требований к доменному сырью все настойчивее встает вопрос об увеличении содержания железа в продуктах обжига. Поэтому предлагаются различные способы пиromеталлургической переработки сидеритовой руды [48]. Одни из них связаны с получением высокометаллизированного концентрата из сидеритовой руды путем двухстадийного газового восстановления ее в шахтной печи продуктами сгорания природного газа при его горении с коэффициентом избытка воздуха 0,9–1,0, а затем

довосстановления в нижней зоне печи смесью газов, содержащей 70–80% водорода и 15–25% монооксида углерода. В других способах повышение содержания железа в обожженной сидеритовой руде производится путем ее обжига в шахтных печах в восстановительной (нейтральной) атмосфере, которую можно получить с использованием как газообразного, так и твердого топлива. Охлаждение обожженной руды в этом случае может быть осуществлено с помощью водяного пара и паровоздушных смесей.

При слоевом обжиге сидеритовой руды в разных газовых средах происходят процессы диссоциации сидероплезита или пистомезита и карбоната кальция. На разложение карбонатов затрачивается значительное количество энергии (теплоты). С другой стороны, в окислительной атмосфере происходит окисление низших оксидов железа FeO и марганца MnO , которое сопровождается выделением теплоты. В восстановительной атмосфере происходит восстановление железа и марганца. Следовательно, чтобы определить реальный расход твердого топлива на обжиг сидеритовой руды в тепловом агрегате, необходимо учитывать теплоту этих химических реакций. Ее также необходимо учитывать при составлении тепловых балансов и при оптимизации конструктивных и режимных параметров работы обжиговых установок.

Ниже рассмотрена методика определения расхода твердого топлива на обжиг сидеритовой руды в различных газовых средах (для технологии окислительного и восстановительного обжига) в общем случае применительно к любому тепловому агрегату на примере шахтной печи [145]. Эта методика учитывает теплоту на нагрев материала в реакционной зоне и теплоту, выделяющуюся в слое материала в результате протекания химических реакций диссоциации карбонатов и окисления (восстановления) низших оксидов железа и марганца.

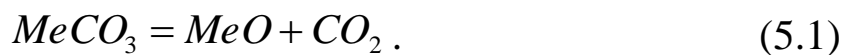
Изменением расхода твердого топлива и количества дутья можно создавать в рабочем пространстве теплового агрегата окислительную или восстановительную атмосферу. В зависимости от характера

процесса обжига руды изменяются такие показатели, как степень $\varphi_{жс}$ восстановления железа и степень φ_m восстановления марганца, отношение γ объема оксида углерода к объему диоксида углерода в отходящих газах, расход топлива на восстановление и нагрев компонентов руды. Практический интерес представляет определение зависимости расхода твердого топлива от показателей $\varphi_{жс}$, φ_m , γ и от конечной температуры продуктов обжига. С достаточной точностью эта зависимость может быть рассчитана методами химической термодинамики.

Любой агрегат для окислительного или восстановительного обжига сидеритовой руды будем считать реактором, в котором протекают при атмосферном давлении термохимические превращения исходных веществ. Исходными являются компоненты руды (карбонаты и оксиды), восстановитель (топливо, а именно углерод) и окислитель (кислород). Для простоты примем, что все исходные вещества имеют температуру $T_o = 298K$.

Согласно закону Кирхгофа такой реактор будем рассматривать как агрегат, состоящий из трех последовательных зон.

В зоне *A* при температуре T_o происходит разложение карбонатов железа, магния, марганца и кальция в соответствии с реакцией:



В зоне *B* также при температуре T_o происходит окисление или восстановление оксидов железа и марганца за счет кислорода или углерода и соответствующее показателю изменение состава газовой фазы.

В зоне *C* происходит подогрев поступающих из зоны *B* веществ до температур, которые эти вещества имеют на выходе из реактора.

В каждой зоне реактора потребляется или выделяется необходимое количество теплоты.

Разложение содержащихся в руде карбонатов в зоне *A* происходит с поглощением теплоты. С помощью данных табл. 5.28 нетрудно подсчитать тепловые эффекты q_i реакции (5.1), приходящиеся на 1 кг соответствующего оксида.

Таблица 5.28

**Термодинамические характеристики веществ
по данным работ [146–148]**

Вещество	$-\Delta H_{298}$		C_p в интервале от 298 К до T_i , кДж/(кг К)				
	кДж/моль	МДж/кг	500	800	1000	1200	1500
Fe	0	0	0,485	0,552	0,627	0,666	0,678
Mn	0	0	0,515	0,563	0,590	0,651	0,724
FeO	266,7	3,718	0,738	0,763	0,775	0,785	0,800
MnO	384,9	5,426	0,665	0,695	0,711	0,727	0,745
MgO	601,2	14,918	1,030	1,080	1,005	1,119	1,148
CaO	635,1	11,325	0,835	0,880	0,896	0,912	0,930
Fe ₂ O ₃	821,3	5,143	0,740	0,825	0,895	0,906	0,895
Mn ₂ O ₃	959,8	6,080	0,735	0,790	0,822	—	—
SiO ₂	859,3	14,302	0,885	1,020	1,060	1,085	1,115
Al ₂ O ₃	1675,0	16,428	0,948	1,060	1,100	1,140	1,170
FeCO ₃	747,7	6,454	0,805	0,950	—	—	—
MnCO ₃	895,0	7,782	0,822	—	—	—	—
MgCO ₃	1096,2	13,002	1,060	—	—	—	—
CaCO ₃	1206,0	12,049	0,960	1,054	1,102	—	—
CO ₂	393,5	8,941	0,955	1,040	1,070	1,100	1,150
CO	110,5	3,945	1,060	1,090	1,100	1,120	1,140
N ₂	0	0	1,060	1,080	1,090	1,110	1,130
O ₂	0	0	0,945	0,993	1,010	1,030	1,050

Имеем:

$$q_{FeCO_3} = -1,217 \text{ МДж/кг } FeO;$$

$$q_{MgCO_3} = -2,517 \text{ МДж/кг } MgO;$$

$$q_{MnCO_3} = -1,643 \text{ МДж/кг } MnO;$$

$$q_{CaCO_3} = -3,163 \text{ МДж/кг } CaO.$$

Общий тепловой эффект Q_A МДж/100кг руды, от разложения карбонатов найдем из следующего выражения:

$$Q_A = \sum_{i=1}^4 q_i a_i, \quad (5.2)$$

где a_i — количество оксида, образующегося при разложении i -го карбоната (определяется по результатам химического анализа руды), %.

В зависимости от характера процесса в зону B поступает свободный углерод (восстановитель) или свободный кислород (окислитель). Чтобы не усложнять задачу, будем считать, что в процессе окисления (восстановления) участвуют только оксиды железа и марганца. Характер процесса в этом случае определяется знаком изменения содержания $\Delta[O_2]$ кислорода в оксидах железа и марганца (окислению соответствует $\Delta[O_2] < 0$).

Если считать Mn_2O_3 высшим оксидом марганца, то $\Delta[O_2]$, кг/100 кг руды, можно найти из выражения:

$$\Delta[O_2] = \frac{3}{7}[Fe](\varphi_{ж}^* - \varphi_{ж}) + \frac{24}{55}[Mn](\varphi_M^* - \varphi_M), \quad (5.3)$$

где $[Fe]$ и $[Mn]$ — содержание железа и марганца в руде, %; здесь и далее звездочкой обозначены все величины на выходе из зоны B .

Окисление оксидов железа и марганца (после разложения карбонатов) может происходить как за счет кислорода углекислого газа,

так и за счет свободного кислорода. Показатель γ определяется долей углекислого газа, израсходованного на окисление. Восстановление железа и марганца и соответствующее изменение показателя γ происходит, в свою очередь, за счет свободного углерода. Очевидно, что в обоих случаях реальные значения γ не могут быть произвольно больше нуля, так как $\varphi_{ж}$, φ_M и γ связаны между собой термодинамически и связь эта достаточно сложна.

Исходя из балансов углерода и кислорода при различных условиях, можно получить зависимости:

– при $\Delta[O_2] < 0$

$$[CO_2]^* = \frac{[CO_2]}{1 + \gamma}; \quad (5.4)$$

– при $\Delta[O_2] \geq 0$

$$[CO_2]^* = \frac{[CO_2] + 1,375\Delta[O_2]}{1 + 0,5\gamma}, \quad (5.5)$$

где $[CO_2]$ и $[CO_2]^*$ — содержание диоксида углерода на входе в зону B и на выходе из нее.

В любом случае содержание монооксида углерода $[CO]^*$ на выходе из зоны B определяется выражением:

$$[CO]^* = [CO_2]0,636\gamma. \quad (5.6)$$

Соответствующее необходимое количество $[C]$ свободного углерода найдем из выражения:

$$[C]_B = 0,273\{[CO_2]^*(1 + \gamma) - [CO_2]\} \quad (5.7)$$

При определении суммарного теплового эффекта Q_B реакций

окисления (восстановления) в зоне B в данном случае достаточно учитывать изменение содержания следующих веществ: FeO , Fe_2O_3 , MnO , Mn_2O_3 , CO_2 и CO . Таким образом, численное значение Q_B можно определить по уравнению:

$$Q_B = \sum_{i=1}^6 \Delta H_i (b_i - b_i^*), \quad (5.8)$$

где b_i — содержание i -го вещества (одного из указанных выше), кг/100 кг руды; ΔH_i — энтальпия образования i -го вещества, МДж/кг (см. табл. 5.28).

Содержание оксидов железа и марганца (кг/100 кг руды) на выходе из зоны B может быть найдено по формулам, справедливым в общем случае:

$$\varphi \leq 0,333: [Me]_{мет} = 0;$$

$$MeO = [Me](1 + 16/A)3\varphi;$$

$$Me_2O_3 = [Me](1 + 24/A)(1 - 3\varphi);$$

$$\varphi \geq 0,333: [Me]_{мет} = 0,5[Me](3\varphi - 1);$$

$$MeO = 1,5[Me](1 + 16/A)(1 - \varphi);$$

$$Me_2O_3 = 0,$$

где $[Me]$ — содержание железа или марганца в руде, %; A — атомный вес железа или марганца; $[Me]_{мет}$ — содержание металлического железа $[Fe]_{мет}$ или марганца $[Mn]_{мет}$ в руде, %.

Конечные температуры T_G газов и T_M материалов на выходе из зоны C реактора обычно различны. Поэтому количество Q_C теплоты,

необходимое для нагрева всех веществ в зоне C , в общем случае может быть найдено из выражения:

$$Q_C = \sum_{i=1}^6 \bar{C}_i b_i^* \Delta T_i \cdot 10^{-3}, \quad (5.9)$$

где \bar{C}_i — средняя теплоемкость i -го вещества в интервале температур $298K - T_i$, кДж/(кг К) (см. табл. 5.28); T_i — температура i -го вещества на выходе из реактора, К; $\Delta T_i = T_i - T_o$.

Общее потребление Q теплоты во всех трех зонах определим следующим образом:

$$Q_{\text{общ}} = -Q_A - Q_B + Q_C.$$

При необходимости можно вычислить теплоту от окисления серы. Требуемое в зоне C количество углерода определим так:

$$[C]_C = Q/q, \quad (5.10)$$

где q — теплота от окисления углерода, МДж/кг.

По данным табл. 5.28 можно найти, что при окислении 1 кг углерода до CO_2 и CO выделится 32,8 и 9,2 МДж соответственно.

При сжигании углерода справедлива следующая зависимость:

$$q = \frac{32,8 + 9,2\gamma}{1 + \gamma}. \quad (5.11)$$

Если еще учесть потери теплоты с уходящими газами (при сжигании с использованием воздуха), то получим:

$$q = \frac{32,8 + 9,2\gamma}{1 + \gamma} - \frac{\Delta q}{1 + \gamma}, \quad (5.12)$$

где $\Delta q = [3,66\bar{C}_{CO_2} + 2,33\gamma\bar{C}_{CO} + (8,78 + 4,39\gamma)\bar{C}_{N_2}] \Delta T_e \cdot 10^{-3}$; \bar{C}_{CO_2} , \bar{C}_{CO} , \bar{C}_{N_2} — средние теплоемкости газов CO_2 , CO и N_2 , кДж/(кг К).

Общее необходимое количество $[C]_{\text{общ}}$ углерода находим суммированием результатов $[C]_B$ и $[C]_C$.

При необходимости расход m_T , кг/100кг руды, реального топлива (с учетом потерь на нагрев золы) может быть найден из выражения:

$$m_T = \frac{100[C]_{\text{общ}}}{C^C - A^C \cdot 10^{-3}(\bar{C}_3 \Delta T_M / q)}, \quad (5.13)$$

где C^C и A^C — содержание углерода и золы в сухой массе твердого топлива, %; \bar{C}_3 — средняя теплоемкость золы (кДж/(кг К)) в интервале температур $298K - T_M$; T_M — конечная температура золы, К; $\bar{C}_3 = 1,06$ кДж/(кг К).

В качестве примера в соответствии с вышеизложенной методикой расчета определим необходимое количество твердого топлива для обжига грохоченой (60–10 мм) сидеритовой руды следующего химического состава, %: 32,94 Fe; 37,24 FeO; 5,67 Fe₂O₃; 9,60 MgO; 3,40 CaO; 3,20 SiO₂; 0,60 Al₂O₃; 1,38 MnO; 0,221 S; 0,009 P; 38,82 ПМПП. По этим данным имеем $[Mn] = 1,07\%$; $\varphi_{жс} = 0,293$; $\varphi_M = 0,333$ (считая высшим оксидом Mn₂O₃); $[CO_2] = 36,70\%$ (в соответствии с содержанием FeO, MnO, CaO и считая, что магнетит в руде отсутствует). Принимаем, что $T_r = 500$ К, $T_M = 1200$ К, тогда $\Delta T_r = 202$ К, $\Delta T_M = 902$ К. По формулам (5.2)–(5.12) производим необходимые расчеты.

В табл. 5.29 приведены результаты расчета полного окисления при условии $\varphi_{жс}^* = \varphi_M^* = 0$ и полного восстановления при условии $\varphi_{жс}^* = \varphi_M^* = 1$ при различных значениях γ . Наименьший расход углерода требуется для окислительного обжига при $\gamma = 0$ (2,35 кг/100 кг руды).

Причина этого в том, что при окислении железа и марганца образуется значительное количество теплоты и почти компенсируются затраты теплоты на разложение карбонатов.

Таблица 5.29

**Результаты расчетов расхода теплоты
и твердого топлива (углерода)* при разных значениях
параметра γ (на 100 кг руды)**

Наименование статьи расхода	Значение параметра γ			
	0	0,4	1,0	2,0
Теплота на разложение карбонатов Q_A , МДж (зона А)	$\frac{82,51}{82,51}$	$\frac{82,51}{82,51}$	$\frac{82,51}{82,51}$	$\frac{82,51}{82,51}$
Теплота окисления (восстановления) в зоне В, МДж	$\frac{-79,23}{49,59}$	$\frac{-11,71}{81,83}$	$\frac{38,80}{115,10}$	$\frac{78,22}{148,34}$
Теплота на нагрев материалов в зоне С, МДж	$\frac{67,63}{48,68}$	$\frac{67,03}{49,35}$	$\frac{66,59}{50,03}$	$\frac{66,24}{50,70}$
Общее потребление теплоты в трех зонах, МДж	$\frac{70,91}{180,78}$	$\frac{137,83}{213,69}$	$\frac{187,89}{247,64}$	$\frac{226,96}{281,55}$
Расход углерода в зоне окисления (восстановления), кг (зона В)	$\frac{0}{3,86}$	$\frac{0}{6,18}$	$\frac{0}{8,49}$	$\frac{0}{10,80}$
Расход углерода для получения теплоты в зоне С, кг	$\frac{2,35}{5,98}$	$\frac{5,79}{8,98}$	$\frac{9,90}{13,04}$	$\frac{14,89}{18,47}$
Расход углерода на процесс в целом, кг	$\frac{2,35}{9,82}$	$\frac{5,79}{15,16}$	$\frac{9,90}{21,53}$	$\frac{14,89}{29,27}$

* В числителе – для $\varphi_{жс} = \varphi_M = 0$, в знаменателе – для $\varphi_{жс} = \varphi_M = 1$.

Расходы теплоты и углерода (9,82кг/100 кг руды при $\gamma = 0$) при восстановительном обжиге ($\varphi_{жс} = \varphi_M = 1$) значительно выше, чем при окислительном обжиге, поскольку требуется много теплоты на восстановление железа и марганца. При увеличении содержания оксида углерода СО в отходящих газах (зависит от способа реализации процесса) расход теплоты и топлива на восстановительный обжиг руды значительно возрастает и при $\gamma = 2,0$ составляет 29,27 кг/100 кг руды. Можно ожидать, что для конкретного процесса расход топлива будет

еще выше (например, для доменного процесса $\gamma = 3,0 - 5,0$ [149]).

При использовании предложенной методики для практических расчетов следует иметь в виду, что значения γ , $\varphi_{жс}$ и φ_M находятся экспериментально или путем термодинамических расчетов.

5.7. Обжиг сидеритовой руды в нейтральной атмосфере

Подготовка сидеритовой руды к доменной плавке путем окислительного обжига в шахтных печах с последующей магнитной сепарацией позволяет получать кусковый концентрат с содержанием железа 48–50%, что совершенно недостаточно при современных требованиях к данному виду сырья.

Одним из способов повышения содержания железа в обожженной сидеритовой руде является обжиг руды в шахтных печах в восстановительной (нейтральной) атмосфере, которую можно получить с использованием как газообразного, так и твердого топлива. Охлаждение обожженной руды в этом случае может быть осуществлено с помощью водяного пара или паровоздушных смесей.

С целью исследования влияния на процесс обжига сидеритовой руды слоевого сжигания твердого топлива была изучена кинетика горения угля в смеси гелия и кислорода на дериватографе и проведены опыты по обжигу руды в нейтральной атмосфере на экспериментальной установке типа аглочаша. В качестве топлива использовали тощий уголь Краснобродского месторождения следующего состава, мас. %: 74,07 С; 3,21 Н; 2,26 О; 1,90 N; 0,34 S; 17,33 А; 0,89 W.

Так как основы механизма и кинетика горения твердого топлива достаточно полно рассмотрены в работах [68, 150], то представляется целесообразным рассмотреть только данные, полученные по кинетике горения угля в атмосфере с различным содержанием кислорода. Обработка кривых изменения массы, температуры и скорости изменения массы образцов угля кубической формы с размерами ребра 10–12 мм позволила получить зависимость основной скорости

горения v_m (средняя скорость изменения массы образцов в диапазоне температур 600–1100 °С) от содержания кислорода (рис. 5.10). Результаты приведены к скорости нагрева 9 °С/мин, причем данные при одинаковом содержании кислорода усреднены.

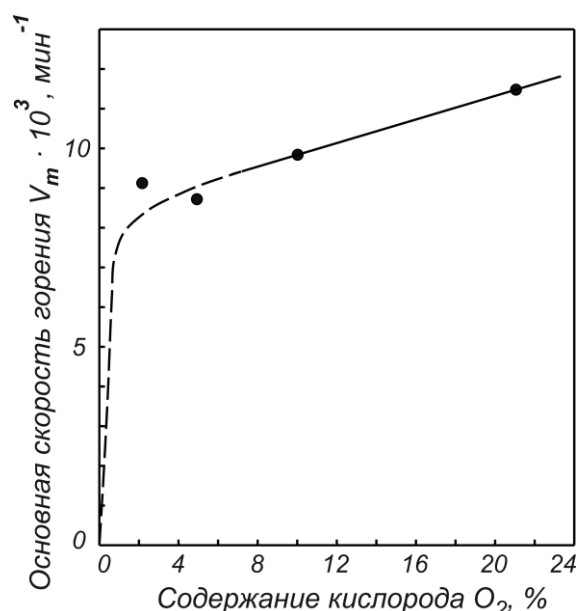


Рис. 5.10. Зависимость основной скорости горения угля от содержания кислорода (при скорости нагрева 9 °С/мин)

С учетом зависимости основной скорости горения v_m , мин^{-1} , от содержания кислорода в газовой фазе и от скорости нагрева по полученным данным рассчитано уравнение с вероятностью 0,95, описывающее опытные данные:

$$v_m = (3,64 + 0,502v_t + 0,161O_2)10^{-3},$$

где v_t — скорость нагрева образца, °С/мин; O_2 — содержание кислорода в газовой смеси, %.

Среднюю скорость горения v_{cp} определяли из выражения $v_{cp} = k_m v_m$, где k_m — коэффициент скорости горения ($k_m = 0,85$).

Средняя ошибка расчетного времени горения образцов с исполь-

зованием k_m составила 4,2%. С этой погрешностью формула для расчета времени горения образца τ (мин) принимает вид:

$$\tau = \Delta m_{\infty} / (k_m \nu_m),$$

где Δm_{∞} — конечное изменение массы образца, отн. ед.

Обжиг сидеритовой руды проводили в нейтральной атмосфере, для чего использовали тощий уголь [151]. Схема расположения руды и угля в слое приведена на рис. 5.11.

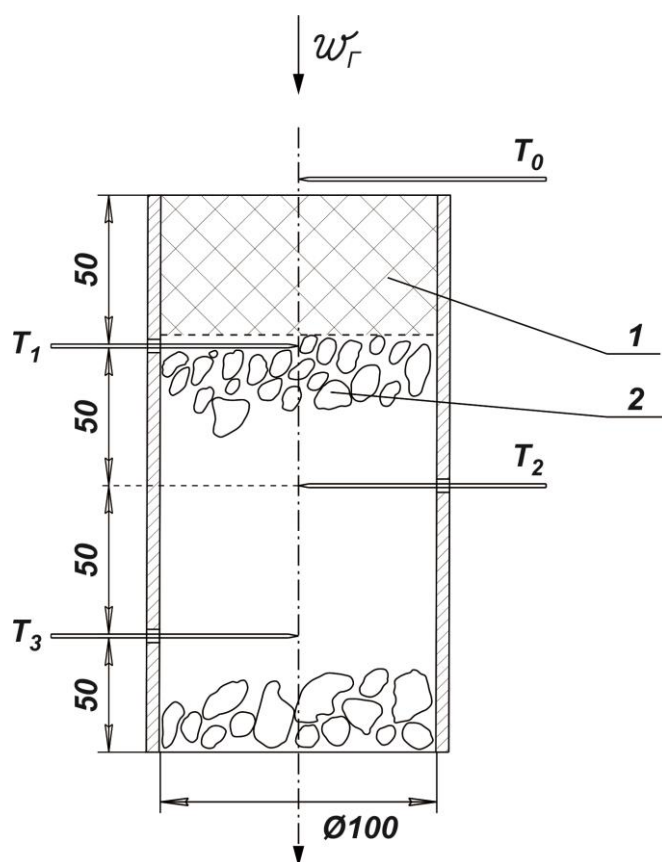


Рис. 5.11. Схема расположения материалов и термопар в слое:
1 — уголь; 2 — руда; T_0 — отсасывающая термопара;
 T_1 — T_3 — простые термопары

В цилиндр из огнеупорного материала засыпали 2100 г руды сверху 300 г угля (оба материала — кусковые, фракции 18–25 мм). В опытах использовали предварительно обогащенную сидеритовую руду Бакальского месторождения, которая имела следующий усред-

ненный химический состав, мас. %: 35,53 Fe; 44,40 FeO; 8,84 MgO; 0,66 CaO; 3,87 SiO₂; 0,075 S; 38,19 ПМПП. Обжиг руды проводили при температуре 1000 и 1200 °С. Параметры процесса обжига приведены в табл. 5.30.

Таблица 5.30

Основные параметры обжига сидеритовой руды

Наименование параметров	Температура обжига, °С	
	1200	1000
Расход воздуха (на всю площадь чаши), м ³ /ч	37,5	27,2
Расход газа (пропан + бутан), м ³ /ч	1,0	0,775
Скорость фильтрации, м/с	0,30	0,22
Коэффициент избытка воздуха (средний)	1,36	1,37
Состав теплоносителя на входе в слой, %:		
O ₂	5,55	4,45
CO ₂	8,8	9,45
CO	10,3	11,0
N ₂	75,4	75,1
Состав теплоносителя в середине слоя, %:		
O ₂	<0,2	<0,5
CO ₂	14,6	14,0
CO	≤2,0	≤1,0
N ₂	83,2	84,5
Среднее уменьшение массы угля, г	170	140

Состав газов анализировали с помощью переносного газоанализатора типа ГХП. Расход воздуха в опытах по обжигу руды при температуре 1200 °С был постоянным (до начала охлаждения). В начале опыта в течение 15 мин температура газа на входе в слой поддерживалась на уровне 400 °С, затем за 6 мин она поднималась до 1000 °С и удерживалась на этом уровне до начала охлаждения. За счет сгора-

ния угля температура в слое руды поднималась в среднем до 1200 °С.

В опытах по обжигу руды при температуре 1000 °С сразу устанавливался тот же расход воздуха и газа, что и в первом случае. При достижении верхним слоем руды температуры 1000 °С расход газа и воздуха снижался до уровня, указанного в табл. 5.30. При этом обеспечивался плавный подъем температуры газов на входе в слой до 970–980 °С. За счет сгорания угля температура руды в среднем по слою достигала 1000 °С. Усредненные графики температур в слое приведены на рис. 5.12.

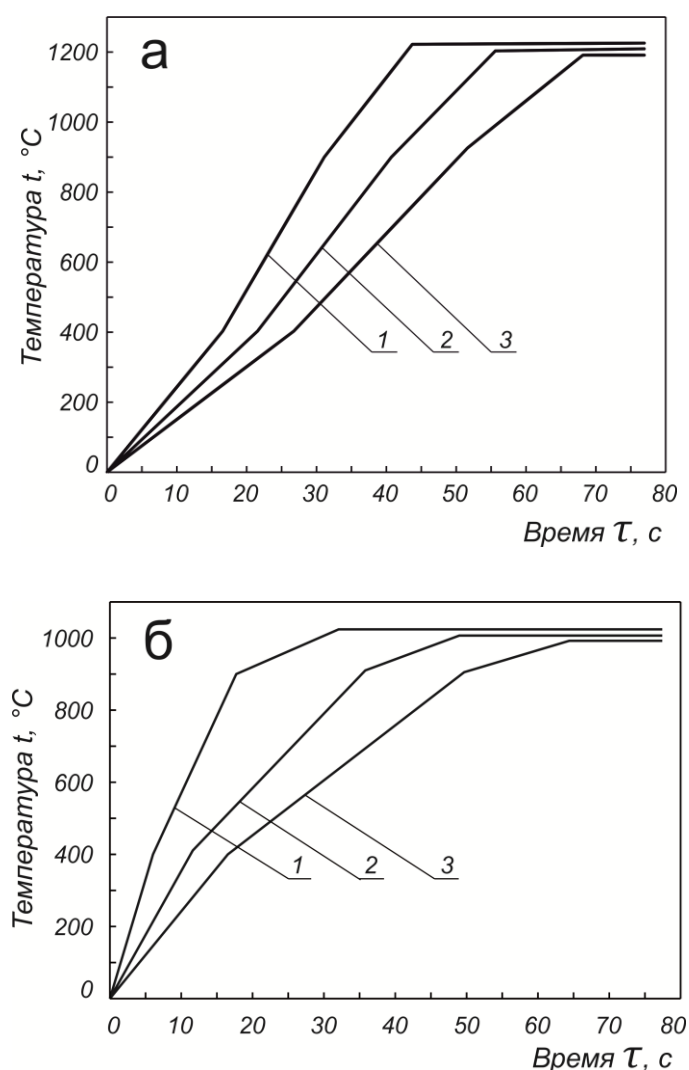


Рис. 5.12. Усредненные графики температуры в слое по показаниям верхней (1), средней (2), нижней (3) термопар при нагреве руды: а – до 1200 °С; б – до 1000 °С

Длительность выдержки при температуре обжига ограничива-

лась допустимым уровнем возрастания температуры уходящих газов. Охлаждение слоя вели с максимально возможной скоростью (200–300 °С/мин) воздухом, гелием или водой (при сохранении в последнем варианте прососа воздуха).

По содержанию в обожженной руде железа и монооксида железа рассчитаны минимально возможное содержание железа при полном окислении Fe_{min} , избыточное количество железа β , равное разности $Fe - Fe_{min}$, максимально возможное содержание избыточного железа при полном восстановлении β_{max} , степень восстановления железа по кислороду φ .

Из всей совокупности опытов, различающихся по температуре обжига и способу охлаждения слоя, можно выделить три группы, которые обозначим Г 1, Г 2 и Г 3 [152]. Усредненные по этим группам опытов результаты приведены в табл. 5.31. Максимальное содержание избыточного железа ($\beta = 2,16\%$) получено для верхнего подслоя руды в опытах по обжигу руды при 1200 °С и охлаждении водой, чему соответствует и максимальная степень восстановления ($\varphi = 15,09\%$). Несколько меньшие значения рассмотренных показателей получены при температуре обжига 1200 °С и охлаждении гелием, и еще более низкие — при температуре обжига 1000 °С и охлаждении водой. В аналогичном порядке располагаются значения показателей β и φ на других уровнях слоя. Еще более заметное уменьшение показателей обжига β и φ наблюдается по высоте слоя (крайние значения различаются в 2–3 раза).

Имеется также корреляция между величиной показателей (β , φ) и временем обжига τ_o (время обжига при температуре выше 900 °С), причем, чем больше время обжига, тем больше показатели β и φ . Однако, зависимость эта является, по существу, косвенной.

Показатели обжига на верхнем и среднем уровнях слоя различаются относительно мало. Поэтому в табл. 5.32 приведены средние результаты по верхнему и среднему уровням для сравнения с аналогичными результатами в опытах 1 и 2.

Таблица 5.31

Средние показатели обжига сидеритовой руды (по группам опытов)

Группа опытов	Уровень слоя	Содержание, %			Fe _{min} , %	β_{\max} , %	β , %	φ , %	$t_{об}$, °C	Охлаждающая среда	$\tau_{об}$, мин
		Fe	FeO	S							
Г 1	Верхний	54,76	23,56	0,018	53,35	15,88	1,41	11,10	1200	Гелий	38,7
	Средний	55,98	23,38	0,010	54,55	16,79	1,42	10,81			29 6
	Нижний	56,97	12,98	0,024	56,16	17,83	0,81	5,89			19 5
Г 2	Верхний	58,93	34,33	0,021	56,76	18,25	2,16	15,09	1200	Вода	41,6
	Средний	53,31	26,54	0,026	51,78	14,80	1,53	12,88			31,2
	Нижний	58,00	12,47	0,022	57,21	18,59	0,79	5,58			21,5
Г 3	Верхний	56,35	20,42	0,024	55,11	17,09	1,24	9,41	1000	Вода	61,8
	Средний	53,74	11,65	0,039	53,09	15,69	0,65	5,44			43,9
	Нижний	54,53	4,36	0,020	54,27	16,46	0,27	2,05			31,1

Таблица 5.32

Средние показатели обжига сидеритовой руды (по верхнему и среднему уровням слоя)

Опыт, группа опытов	Содержание, %			η , %	Fe_{\min} , %	β_{\max} , %	β , %	φ , %	σ_{φ} , %	$t_{об}$, °C	Охла- ждаю- щая среда	Наличие угля	
	Fe	FeO	S								Воздух	Без угля	
Опыт 1	55,40	6,46	0,015	80,0	55,00	17,06	0,40	2,95	0,94	1200			С углем
Опыт 2	54,64	13,62	0,002	97,3	55,83	16,16	0,82	6,46	0,46	1200			
Группа Г 1	55,37	23,47	0,014	81,3	53,95	16,34	1,42	10,96	0,36	1200	Гелий		
Группа Г 2	56,12	30,44	0,024	68,0	54,27	16,53	1,85	13,99	0,89	1200	Вода		
Группа Г 3	55,04	16,04	0,032	57,3	54,10	16,39	0,95	7,43	1,00	1000			

Среднеквадратичная ошибка σ_{φ} определения средней степени восстановления φ подсчитана в опытах 1 и 2 по двум значениям, а в группах опытов Г 1, Г 2, Г 3 соответственно по 8; 6 и 12 значениям. Статистическая проверка показала, что то различие в степени восстановления, которое отражено в табл. 5.32, является значимым с вероятностью не ниже 0,95 (исключение — результаты опытов 1 и 2 различны с вероятностью не выше 0,90)

Из табл. 5.32 видно, что при температуре обжига 1200 °С и охлаждении водой получена наибольшая степень восстановления, равная 13,99% и наибольшее содержание избыточного железа 1,85%. Обжиг при температуре 1000 °С и охлаждении водой дали более низкие показатели: $\varphi = 7,43\%$, $\beta = 0,95\%$. Это можно объяснить тем, что с понижением температуры увеличивается устойчивость гематита и снижается выход оксида углерода при горении угля. Наиболее низкие показатели обжига β и φ получены в опыте 1 (обжиг в окислительной атмосфере): $\beta = 0,4\%$, $\varphi = 2,95\%$. По сравнению с этим опытом обжиг в нейтральной атмосфере (с добавкой угля) позволяет увеличить содержание железа в обожженной руде на 0,55% (обжиг при 1000 °С) и на 1,45% (обжиг при 1200 °С).

Дополнительное увеличение массы угля в слое на 200 г (за счет уменьшения массы руды на эту же величину) и обжиг при температуре 1000 °С (охлаждение водой) позволили получить наибольшую степень восстановления железа, равную 21,05%. Содержание избыточного железа при этом составило 2,83% (абс).

Степень обессеривания η , приведенная в табл. 5.32, рассчитана по среднему содержанию серы в обожженной и сырой рудах. Наиболее низкая степень обессеривания получена в опытах с температурой обжига 1000 °С.

6. ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИДЕРИТОВЫХ РУД И ПРОДУКТОВ ИХ ОБЖИГА

Обжиг сидеритовой руды в шахтных печах, как и спекание агломерационной шихты на ленте конвейерной машины, сопровождается протеканием сложных физико-химических и теплофизических процессов в широком интервале температур. Причем на отдельных стадиях нагрева требуются значительно различающиеся между собой потоки тепловой энергии, обеспечивающие протекание данного процесса с нужной скоростью. Протекание этих процессов осложняется процессами разложения карбонатов, окисления и восстановления оксидов железа, магния и марганца, горения топлива, образованием пористости и т.п. Все эти процессы вызывают непрерывное изменение эффективных теплофизических характеристик материала (теплоемкости, температуро- и теплопроводности). Эффективные теплофизические характеристики в значительной мере зависят от скорости нагрева и охлаждения материала, размера и формы кусков, скорости фильтрации и т.п. Поэтому успешное решение задачи отработки оптимальной технологии спекания шихт, содержащих сидеритовую руду, а также ее эффективный обжиг в шахтных печах не может быть получено без наличия данных о теплофизических свойствах агломератов и сидеритовой руды, используемой для их производства. Поскольку в литературе таких данных практически не имеется, то ниже рассматриваются полученные в данной работе результаты, в определенной мере позволяющие восполнить этот пробел.

Физическую теплоемкость сидеритовой руды Бакальского месторождения определяли двумя способами: расчетом по методу аддитивности и измерением энтальпии образцов руды. При этом ставилась задача установить возможность применения метода аддитивного расчета теплоемкости сидеритовых руд для практических целей.

Использование этого метода обычно позволяет проводить расчеты теплоемкости материалов с точностью не менее $\pm 10\%$. Экспериментальное определение энтальпии с точностью $\pm 1,0\%$ может привести при дифференцировании к ошибкам в 20–30%.

В пользу аддитивного расчета оказывается и тот факт, что в сидеритовых рудах преобладает на 60–80% один компонент — сидерит FeCO_3 . При этом ошибка от неучета энергетической связи с другими компонентами значительно снижается пропорционально доле этих компонентов в составе руды. Так, представляется почти очевидным, что компонент, составляющий только 10–15% от общей массы, не может повлиять на общую теплоемкость более чем на 3–5%, так как теплоемкости основных компонентов, входящих в состав руды, не различаются более чем на 30–40%. Карбонаты железа и магния при температурах до 500 °C составляют 85–95% рудной массы. При более высоких температурах (600–1000 °C) руда состоит в основном из оксидов железа, магния, кремния, кальция. При этих температурах нет значительных взаимодействий между оксидами, и аддитивный метод также применим. Например, при сравнении теплоемкостей для окатышей, полученных из опыта и по методу аддитивного расчета, наиболее близкие результаты наблюдаются как раз в зоне температур 400–900 °C [153, 154]. В работе [155] приведен другой пример, где сравниваются теплоемкости доменных шлаков, полученных из опыта и по методу аддитивного расчета. Из этих работ следует, что различие между теплоемкостями, определенными из опыта и расчетом, не превышает 5–15%. Расхождения эти, вообще говоря, не превышают реальной точности измерений. Например, расхождение более чем на 20% опытных кривых в работе [154] при температурах 0–100 °C не может быть объяснено только разницей основности окатышей, а вызвано, по-видимому, недостаточной точностью измерений (порядка $\pm 10\%$) в этой зоне температур. В случае окатышей характерно превышение опытной теплоемкости над расчетной в зоне температур выше 1000–1100 °C. Это можно объяснить образованием сложных соединений из простых оксидов железа, магния и т.д. Образование этих

соединений требует затрат теплоты, поэтому можно ожидать, что при температурах выше 1000 °С аддитивный расчет даст несколько заниженный результат. В случае шлаков [155] аддитивный расчет, напротив, дает на 5–6% более высокие значения теплоемкости.

Таким образом, метод аддитивного расчета в случаях отсутствия сильных энергетических связей (например, химической природы) можно считать вполне оправданным для инженерных расчетов. Напротив, сильное отклонение (на 20–30% и более) опытных данных от данных аддитивного расчета в случае отсутствия достаточных причин для этого является признаком низкой точности измерений.

При расчете теплоемкости сидеритовых руд приняты следующие допущения: железо входит в состав руды в виде карбоната железа FeCO_3 и гематита Fe_2O_3 ; магний входит в виде карбоната магния MgCO_3 ; кальций содержится в виде карбоната кальция CaCO_3 ; алюминий, кремний содержатся в виде оксидов Al_2O_3 , SiO_2 ; остальные компоненты, составляющие менее 1% по массе, не учитываются совсем. Интервалы разложения карбонатов приняты следующие: 520–580 °С для FeCO_3 ; 610–660 °С для MgCO_3 ; 890–940 °С для CaCO_3 [92]. После разложения карбонатов в составе руды остаются оксиды FeO , MgO , CaO . Расчет произведен для условий нагрева как в среде инертного газа, так и в окислительной среде. Теплоемкости рассчитаны для ряда заданных химических составов как для необожженной, так и для обожженной сидеритовой руды. Результаты расчетов приведены на рис. 6.1, 6.2, 6.3. Химический состав исследованных образцов приведен в табл. 6.1. Для обожженной сидеритовой руды химический состав приведен в табл. 6.2.

При расчете теплоемкости сидеритовой руды химический состав ее изменялся в следующих пределах, мас. %: 34–37 Fe; 0,4–11,5 Fe_2O_3 ; 35–45 FeO ; 5–13 MgO ; 0,6–2,6 CaO ; 0,6–2,2 MnO ; 0,5–10,3 CaO ; 0,6–2,2, MnO ; 0,5–10,3 SiO_2 ; 0,2–2,2 Al_2O_3 ; остальное ПМПП и прочие.

Кривая 1, выражающая зависимость физической теплоемкости от температуры (рис. 6.4), рассчитана для химического состава, приведенного в табл. 6.1 (номер 2).

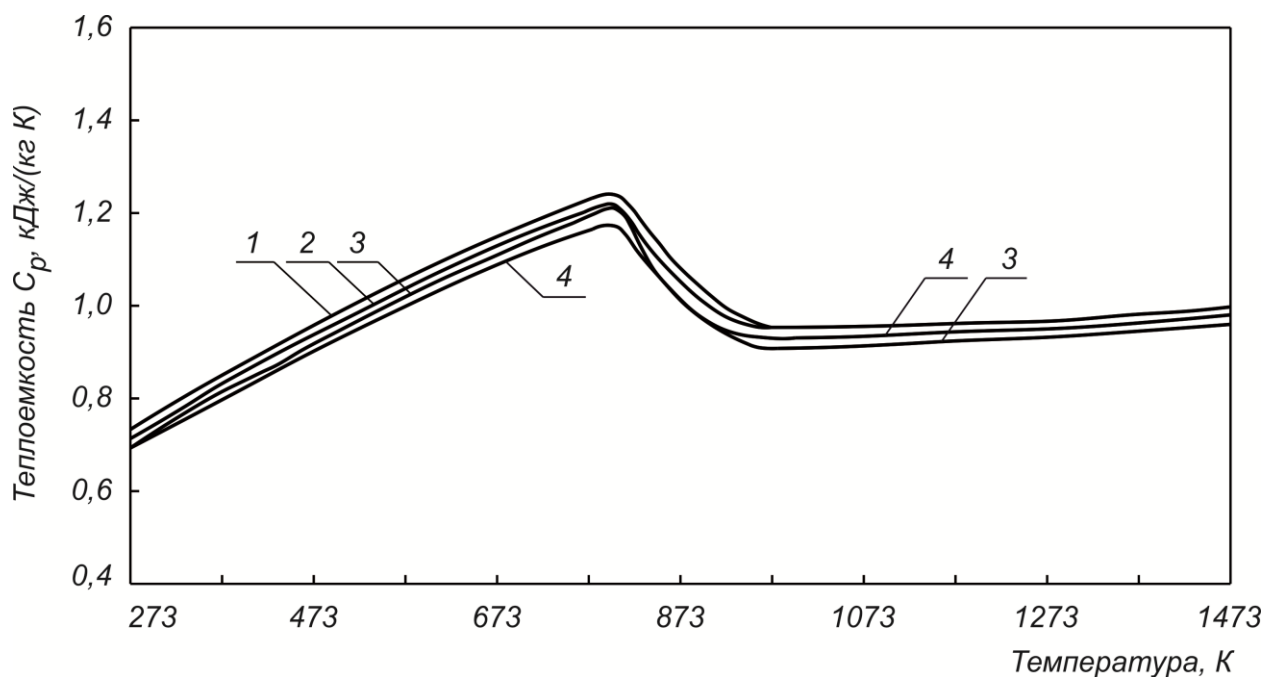


Рис. 6.1. Зависимость физической теплоемкости сидеритовой руды от температуры при нагреве в инертной среде:
1, 2, 3, 4 – для химического состава, приведенного в табл. 6.1

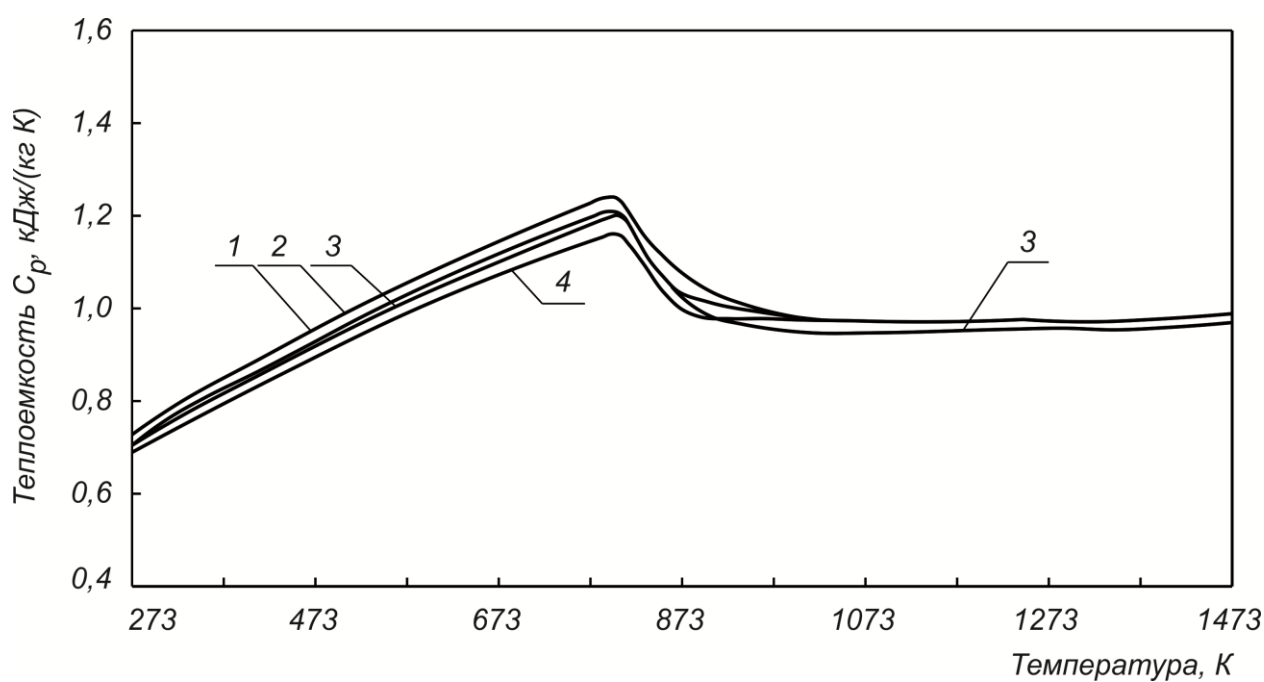


Рис. 6.2. Зависимость физической теплоемкости сидеритовой руды от температуры при нагреве в окислительной среде:
1, 2, 3, 4 – для химического состава, приведенного в табл. 6.1

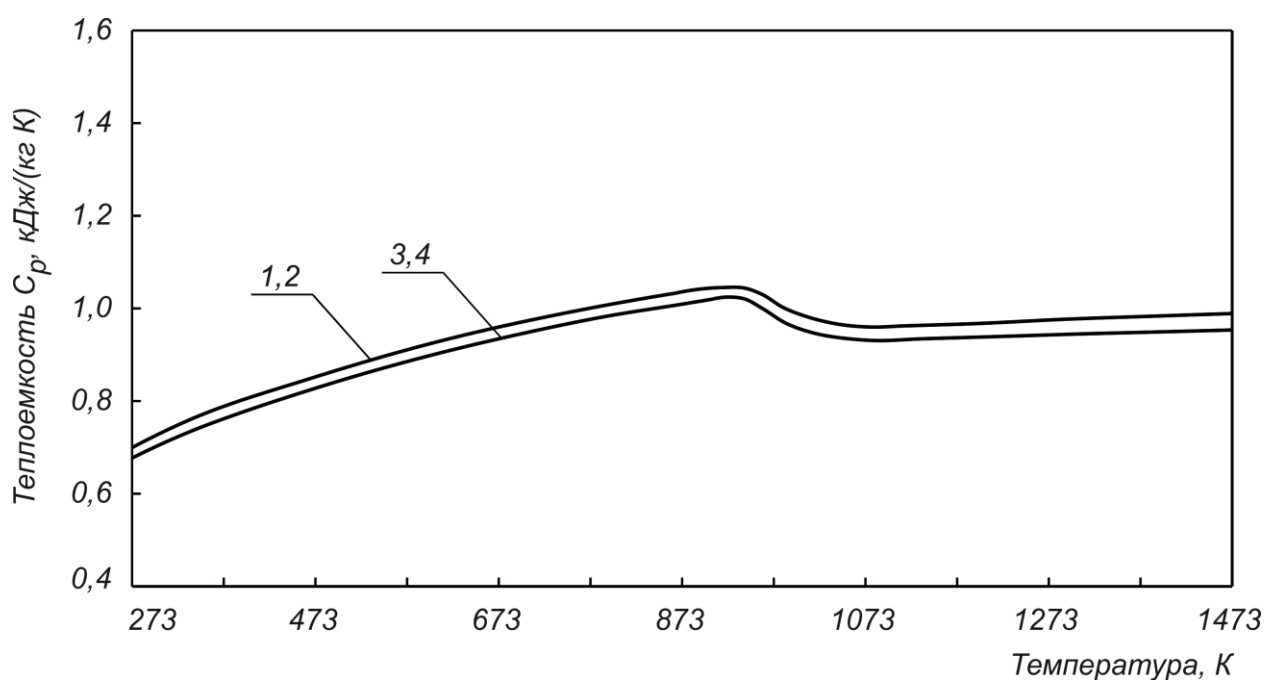


Рис. 6.3. Зависимость физической теплоемкости сидеритовой руды, подвергнутой окислительному обжигу:
1, 2, 3, 4 – для химического состава, приведенного в табл. 6.2

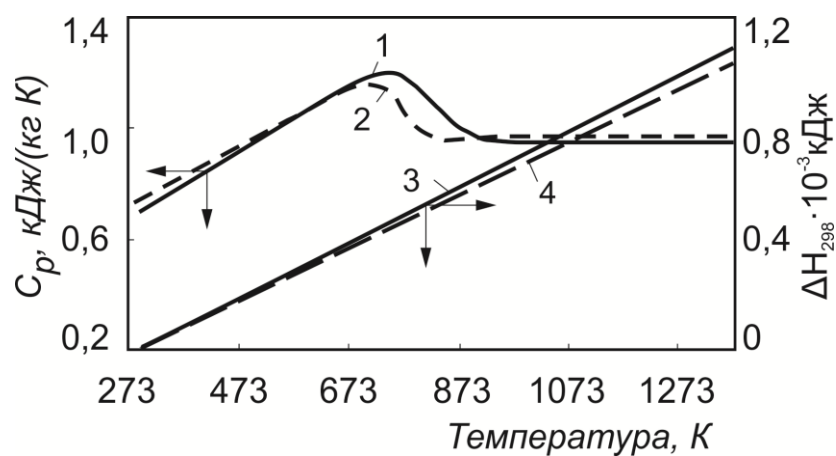


Рис. 6.4. Зависимость теплоемкости (1, 2) и энтальпии (3, 4) сидеритовой руды от температуры:
—— по расчету; — — — по опытным данным

Таблица 6.1

Химический состав образцов сидеритовой руды

Номер кривой на рис. 6.1 и 6.2	Содержание, %							
	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	32,00	40,78	0,40	13,01	2,58	0,62	0,54	–
2	33,98	40,60	3,47	9,32	1,27	1,39	8,94	1,30
3	37,04	45,00	3,00	8,60	0,63	1,70	3,81	0,26
4	35,60	35,42	11,49	5,40	1,40	2,20	10,26	0,81

Таблица 6.2

Химический состав образцов обожженной сидеритовой руды

Номер кривой на рис. 6.3	Содержание, %							
	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	–	–	73,16	20,84	4,13	–	0,86	–
2	–	–	68,44	13,14	1,79	1,95	12,60	1,83
3	58,23	0,26	83,32	13,43	2,30	0,22	0,67	–
4	57,95	4,20	77,00	12,58	2,47	2,53	3,47	1,13

Предполагаемая динамика изменения химического состава руды в зависимости от температуры приведена в табл. 6.3. Точность результатов определения теплоемкости при других вариантах химического состава руды находилась в пределах $\pm 5\%$ от расчетной кривой, приведенной на рис. 6.4. Из рис. 6.4 также следует, что максимальное расхождение значений энтальпии сидеритовой руды, определенных на установке с адиабатическим калориметром (кривая 4) и полученных расчетным путем (кривая 3) не превышает $\pm 10\%$.

Таблица 6.3

Изменение химического состава сидеритовой руды в процессе нагрева

Темпе- ратура, К	Расчетное содержание компонентов руды, мас.%,											
	FeO	Fe ₂ O ₃	FeCO ₃	MgO	MgCO ₃	CaO	CaCO ₃	MnO	Mn ₃ O ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ втор.
273	0	3,39	63,89	0	19,13	0	2,21	1,35	0	8,73	1,27	0
373	0	3,39	63,89	0	19,13	0	2,21	1,35	0	8,73	1,27	0
473	0	3,39	63,89	0	19,13	0	2,21	1,35	0	8,73	1,27	0
573	0	3,39	63,89	0	19,13	0	2,21	1,35	0	8,73	1,27	0
673	0	3,39	63,89	0	19,13	0	2,21	1,35	0	8,73	1,27	0
773	0	3,39	63,89	0	19,13	0	2,21	0	0	8,73	1,27	0
873	52,29	4,46	0	0	25,20	0	2,21	0	1,92	11,51	1,67	0
973	7,11	4,86	0	13,07	0	0	3,17	0	2,09	12,53	1,82	55,30
1073	0	4,82	0	12,97	0	0	3,15	0	2,07	12,44	1,80	62,71
1173	0	4,84	0	13,00	0	0,35	2,53	0	2,10	12,47	1,81	62,89
1273	0	4,89	0	13,15	0	1,79	0	0	2,10	12,61	1,83	63,59
1373	0	4,89	0	13,15	0	1,79	0	0	2,10	12,61	1,83	63,59
1473	0	4,89	0	13,15	0	1,79	0	0	2,10	12,61	1,83	63,59
Заданный химический состав руды, мас.%												
Fe												
33,98	40,60	3,47	0	9,32	0	1,27	0	1,39	0	8,94	1,30	0

При дифференцировании экспериментальной зависимости энтальпии руды от температуры $\Delta H = f(T)$ получена кривая 2 (рис. 6.4) физической теплоемкости руды.

Существенное расхождение кривых 1 и 2 в диапазоне температур 500–600 °С можно объяснить некоторым несоответствием температурных интервалов разложения сидерита, принятых при расчете и имевших место в эксперименте. При температурах 0–500 и 600–1000 °С расхождение расчетных и опытных результатов определения теплоемкости незначительно (менее $\pm 5\%$). Следовательно, теплоемкость и энтальпия сидеритовой руды может определяться расчетом (по методу аддитивности) с достаточной для инженерных расчетов точностью.

Среднюю теплоемкость материалов изучали на установке с адиабатическим калориметром Скуратова [156, 157]. Опытные данные по теплоемкости C_p аппроксимировали формулой [158]:

$$C_p = a + bT + c/T^2, \quad (6.1)$$

где a, b, c — коэффициенты, определяемые расчетным путем при обработке экспериментальных данных; T — абсолютная температура, К.

Среднюю теплоемкость \bar{C}_p на интервале $T_o - T$ находили из выражения [159]:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T - T_o} \int_{T_o}^T C_p dT. \quad (6.2)$$

С учетом (6.1) получим:

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= \frac{1}{T - T_o} \left(aT + \frac{b}{2} T^2 + \frac{c}{T} \right) \Bigg|_{T_o}^T = \\ &= \frac{1}{T - T_o} \left[a(T - T_o) + \frac{b}{2} (T^2 - T_o^2) + c \left(\frac{T_o - T}{T_o T} \right) \right]. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что

$$\bar{C}_p = \left(a + \frac{b}{2} T_o \right) - \frac{b}{2} T - (c/T_o)/T = \alpha + \beta T - \gamma/T, \quad (6.3)$$

где $\alpha = a + \frac{b}{2} T_o$; $\beta = \frac{b}{2}$; $\gamma = c/T_o$.

Приращение энтальпии на интервале $T_o - T$ равно:

$$\Delta H = \int_{T_o}^T C_p dT. \quad (6.4)$$

С учетом (6.1) будем иметь:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \left(aT + \frac{b}{2} T^2 + c/T \right) \Big|_{T_o}^T = \\ &= a(T - T_o) + \frac{b}{2} (T^2 - T_o^2) + c \left(\frac{T_o - T}{T_o T} \right) = \\ &= A_1 + A_2 T + A_3 T^2 + A_4/T, \end{aligned} \quad (6.5)$$

где $A_1 = -aT_o - \frac{b}{2} T_o^2 - c/T_o$; $A_2 = a$; $A_3 = \frac{b}{2}$; $A_4 = c$.

Если выразить коэффициенты α, β, γ через A_1, A_2, A_3, A_4 , то из выражения (6.5) сначала получим:

$$a = A_2, b = 2A_3, c = A_4,$$

а затем из выражения (6.3) будем иметь:

$$\begin{aligned} \alpha &= a + \frac{b}{2} T_o = A_2 + A_3 T_o; \\ \beta &= \frac{b}{2} = A_3; \quad \gamma = c/T_o = A_4/T_o, \end{aligned}$$

где $T_o = 298,15K$.

Тогда зависимости изменения величин ΔH_{298}^T , C_p и \bar{C}_p в интервале температур от 298 до T К можно описать уравнениями (с использованием метода наименьших квадратов):

– для образцов из сидеритовой руды (табл. 6.4) при их выдержке при температуре испытания равной 1 мин

$$\Delta H_{298}^T = -617,2 + 1,474T - 2,337 \cdot 10^{-4}T^2 + 5,961 \cdot 10^4/T;$$

$$C_p = 1,474 - 4,674 \cdot 10^{-4}T - 5,961 \cdot 10^4/T^2;$$

$$\bar{C}_p = 1,404 - 2,337 \cdot 10^{-4}T - 199,9/T;$$

– для образцов из сидеритовой руды (табл. 6.5) при их выдержке при температуре испытания равной 60 мин

$$\Delta H_{298}^T = -1438 + 2,558T - 6,531 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,196 \cdot 10^5/T;$$

$$C_p = 2,558 - 1,306 \cdot 10^{-3}T - 2,196 \cdot 10^5/T^2;$$

$$\bar{C}_p = 2,363 - 6,531 \cdot 10^{-4}T - 736,5/T;$$

– для образца из сидеритовой руды, предварительно обожженного при температуре 1200°C в течение 60 мин (табл. 6.6)

$$\Delta H_{298}^T = -181,7 + 0,748T + 9,682 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,489 \cdot 10^4/T;$$

$$C_p = 0,748 + 1,936 \cdot 10^{-4}T + 1,489 \cdot 10^4/T^2;$$

$$\bar{C}_p = 0,777 + 9,682 \cdot 10^{-5}T + 49,9/T;$$

– для образцов из сидеритовой руды, имеющих следующий химический состав, мас. %: 40,67 Fe; 50,72 FeO; 0,37 CaO; 6,80 MgO; 0,16 Al₂O₃; 0,64 SiO₂; 1,65 MnO; 0,008 S; 38,80 ПМПП (табл. 6.7)

$$\Delta H_{298}^T = -236,0 + 0,89T + 1,8 \cdot 10^{-5}T^2 - 8,25 \cdot 10^3/T;$$

$$C_p = 0,89 + 3,6 \cdot 10^{-5}T + 8,25 \cdot 10^3/T^2;$$

$$\bar{C}_p = 0,895 + 1,8 \cdot 10^{-5}T + 27,7/T;$$

Таблица 6.4

**Результаты опытов по определению энтальпии образцов из сидеритовой руды
(время выдержки при температуре испытания 1 мин)**

Темпе- ратура, К	Химический состав образцов, мас. %			Начальная масса образца m_n , кг	Конечная масса образца m_k , кг	$m_n - m_k$, кг	$\frac{m_n - m_k}{m_n}$, доли ед.	ΔH_{298}^T , кДж/кг
	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃					
723	38,30	47,64	1,82	0,00771	0,00768	0,00003	0,00389	402,79
773	41,47	39,65	15,23	0,00777	0,00732	0,00045	0,05792	464,76
823	52,85	26,22	46,42	0,00868	0,00620	0,00248	0,28571	532,54
873	58,32	0,47	82,85	0,00768	0,00498	0,00270	0,35156	587,02
973	56,30	0,09	80,39	0,00756	0,00495	0,00261	0,34524	625,91
1073	59,11	0,47	83,98	0,00670	0,00438	0,00232	0,34627	716,06
1173	57,89	0,10	92,65	0,00731	0,00476	0,00255	0,34884	811,73
1273	58,39	0,09	83,38	0,00787	0,00510	0,00277	0,35197	915,11
1373	56,59	1,82	78,89	0,00737	0,00473	0,00264	0,35821	1027,62
1423	60,34	6,27	79,31	0,00749	0,00488	0,00261	0,34846	1072,46
1473	58,75	4,85	78,61	0,00780	0,00511	0,00269	0,34487	1135,68
1523	59,47	8,71	75,35	0,00812	0,00523	0,00289	0,35591	1171,86
1573	61,99	79,00	0,83	0,00736	0,00419	0,00317	0,43071	1114,62
1623	61,63	78,88	0,46	0,00710	0,00338	0,00372	0,52394	1158,38

Таблица 6.5

**Результаты опытов по определению энтальпии образцов из сидеритовой руды
(время выдержки при температуре испытания 60 мин)**

Темпе- ратура, К	Химический состав образцов, мас. %			Начальная масса образца m_n , кг	Конечная масса образца m_k , кг	$m_n - m_k$, кг	$\frac{m_n}{m_k}$, доли ед.	ΦH_{298}^T , кДж/кг
	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃					
723	39,31	46,34	4,70	0,00795	0,00782	0,00013	0,01635	399,77
773	41,62	37,40	17,94	0,00754	0,00678	0,00076	0,10080	456,72
823	52,85	5,16	69,83	0,00651	0,00450	0,00201	0,30876	496,96
873	57,89	0,17	82,58	0,00717	0,00471	0,00246	0,34310	533,26
973	52,42	0,17	74,76	0,00759	0,00481	0,00278	0,36627	632,70
1073	46,51	0,47	65,97	0,00715	0,00446	0,00269	0,37622	725,52
1173	57,74	3,64	78,51	0,00762	0,00496	0,00266	0,34908	805,96
1273	54,43	0,35	77,43	0,00713	0,00454	0,00259	0,36325	921,73
1373	57,17	1,42	80,16	0,00757	0,00486	0,00271	0,35799	1029,50
1423	60,48	3,77	82,28	0,00691	0,00451	0,00240	0,34732	1072,46
1473	58,18	3,29	79,52	0,00757	0,00488	0,00269	0,35535	1130,62
1523	58,03	5,80	76,52	0,00743	0,00483	0,00260	0,34993	1181,91
1573	76,75	98,36	0,41	0,00754	0,00373	0,00381	0,50531	1013,17
1623	73,72	93,27	1,74	0,00787	0,00399	0,00388	0,49301	1079,95

Таблица 6.6

**Результаты опытов по определению энтальпии образца
из сидеритовой руды, предварительно обожженного
при температуре 1473 К в течение 60 мин
(53,28% Fe; 0,84% FeO; 75,25% Fe₂O₃)**

Температура, К	Начальная масса образца m_n , кг	Конечная масса образца m_k , кг	ΔH_{298}^T , кДж/кг
723	0,00483	0,00483	389,14
773	0,00483	0,00483	437,29
823	0,00483	0,00483	482,13
873	0,00483	0,00483	527,10
973	0,00483	0,00483	619,55
1073	0,00483	0,00483	719,45
1173	0,00482	0,00482	818,81
1273	0,00482	0,00482	914,78
1373	0,00482	0,00482	1019,07
1423	0,00481	0,00481	1067,27
1473	0,00480	0,00480	1121,91
1523	0,00478	0,00478	1171,31

– для образца из сидеритовой руды, предварительно обожженного при температуре 1200 °С (табл. 6.7)

$$\Delta H_{298}^T = -302,1 + 0,856T + 8,222 \cdot 10^{-5}T^2 + 1,134 \cdot 10^{-4}/T;$$

$$C_p = 0,856 + 1,644 \cdot 10^{-4}T - 1,134 \cdot 10^{-4}/T^2;$$

$$\bar{C}_p = 0,88 + 8,222 \cdot 10^{-5}T - 38,0/T;$$

– для образцов из агломерата, имеющих следующий химический состав, мас. %: 44,70 Fe; 12,30 FeO; 10,20 CaO; 10,60 MgO; 3,50 Al₂O₃; 10,00 SiO₂; 1,34 MnO; 0,036 S_{общ}; 0,30 C_{ТВ}; 0,027 P; 0,34 ПМПП (табл. 6.8)

$$\Delta H_{298}^T = 214,8 + 4,628 \cdot 10^{-3}T + 4,756 \cdot 10^{-4}T^2 - 6,783 \cdot 10^{-4}/T;$$

$$C_p = 4,628 \cdot 10^{-3} + 9,512 \cdot 10^{-4}T + 6,783 \cdot 10^4 / T^2;$$

$$\bar{C}_p = 0,146 + 4,756 \cdot 10^{-4}T - 227,5/T;$$

Таблица 6.7

**Результаты опытов по определению энтальпии образцов
из сидеритовой руды**

Образцы из сидеритовой руды			Предварительно обожженный образец		
Температура, К	Начальная масса образца m_n , кг	ΔH_{298}^T , кДж/кг	Температура, К	Начальная масса образца m_n , кг	ΔH_{298}^T , кДж/кг
378,2	0,00439	89,73	373,0	0,00231	58,32
467,1	0,00354	168,86	514,0	0,00231	177,07
574,1	0,00338	242,89	573,0	0,00230	230,87
663,3	0,00354	345,34	673,0	0,00230	330,44
775,1	0,00362	512,45	784,8	0,00230	443,53
873,2	0,00352	526,43	873,0	0,00230	525,85
980,6	0,00358	627,46	973,0	0,00230	618,92
1073,0	0,00372	715,06	1073,0	0,00230	716,56
1173,0	0,00358	803,69	1173,0	0,00229	812,57
1273,0	0,00365	911,72	1273,0	0,00228	945,30
1373,0	0,00353	1008,69	1373,0	000227	1021,46
1473,0	0,00341	1091,17	1473,0	000133	1152,30

– для образцов из агломерата, имеющих следующий химический состав, мас. %: 42,70 Fe; 15,00 FeO; 11,30 CaO; 10,00 MgO; 3,80 Al₂O₃; 11,50 SiO₂; 1,32 MnO; 0,030 S_{общ}; 0,14 C_{ТВ}; 0,030 P; 0,30 ПМПП (табл. 6.8)

$$\Delta H_{298}^T = 319,1 - 0,183T + 5,665 \cdot 10^{-4} T^2 - 8,574 \cdot 10^4 / T;$$

$$C_p = -0,183 + 1,133 \cdot 10^{-3}T + 8,574 \cdot 10^4 / T^2;$$

$$\bar{C}_p = -1,41 \cdot 10^{-2} - 5,665 \cdot 10^{-4}T + 287,6/T;$$

Таблица 6.8

**Результаты опытов по определению энтальпии образцов
(с различным содержанием в шихте сидеритовой руды)**

Образцы из агломерата (44,70% Fe)			Образцы из агломерата (42,70% Fe)			Образцы из агломерата (43,70% Fe)			Образцы из агломерата (43,00% Fe)		
Темпе- ратура, К	Началь- ная масса образца m_n , кг	ΔH_{298}^T кДж/кг	Темпе- ратура, К	Началь- ная масса образца m_n , кг	ΔH_{298}^T кДж/кг	Темпе- ратура, К	Началь- ная масса образца m_n , кг	ΔH_{298}^T кДж/кг	Темпе- ратура, К	Началь- ная масса образца m_n , кг	ΔH_{298}^T кДж/кг
373,3	0,00198	176,02	368,3	0,00205	160,86	373,0	0,00235	142,69	368,7	0,00170	191,05
472,7	0,00199	154,54	473,0	0,00203	151,32	473,6	0,00221	151,49	473,0	0,00191	147,84
572,4	0,00238	221,49	575,0	0,00135	229,20	573,0	0,00218	238,83	572,6	0,00180	219,65
673,0	0,00188	319,43	673,5	0,00203	321,10	673,3	0,00207	325,87	673,0	0,00187	318,76
772,3	0,00176	414,14	773,2	0,00166	374,78	773,7	0,00196	431,18	775,0	0,00198	432,48
878,8	0,00227	535,48	873,7	0,00180	522,87	873,4	0,00200	504,53	873,6	0,00212	526,26
973,0	0,00177	621,18	973,0	0,00202	634,58	973,4	0,00229	625,87	973,0	0,00216	627,38
1073,6	0,00192	706,01	1073,0	0,00151	729,12	1073,0	0,00232	735,70	1073,0	0,00172	727,11
1173,0	0,00148	801,81	1173,0	0,00132	758,10	1173,0	0,00129	786,86	1180,5	0,00142	784,43
1273,0	0,00138	946,47	1273,0	0,00140	927,13	1273,0	0,00148	922,40	1273,0	0,00169	917,04
1373,0	0,00148	1034,69	1373,0	0,00093	1045,16	1373,0	0,00103	1043,78	1373,0	0,00120	1056,59
1473,0	0,00099	1228,30	1473,0	0,00102	1251,12	1473,0	0,00102	1240,06	1473,0	0,00103	1239,90

– для образцов из агломерата, имеющий следующий химический состав, мас. %: 43,70 Fe; 16,90 FeO; 10,00 CaO; 12,30 MgO; 3,90 Al₂O₃; 10,20 SiO₂; 1,70 MnO; 0,04 S_{общ}; 0,26 C_{ТВ}; 0,028 P; 0,26 ПМПП (табл. 6.8)

$$\Delta H_{298}^T = 257,3 - 3,94 \cdot 10^{-2}T + 4,939 \cdot 10^{-4} T^2 - 8,101 \cdot 10^4/T;$$

$$C_p = -3,94 \cdot 10^{-2} + 9,878 \cdot 10^{-4}T + 8,101 \cdot 10^4/T^2;$$

$$\bar{C}_p = 0,108 + 4,939 \cdot 10^{-4}T + 271,7/T;$$

– для образцов из агломерата, имеющих следующий химический состав, мас. %: 43,00 Fe; 18,00 FeO; 10,60 CaO; 10,70 MgO; 4,00 Al₂O₃; 10,00 SiO₂; 1,50 MnO; 0,03 S_{общ}; 0,32 C_{ТВ}; 0,034 P; 0,29 ПМПП (табл. 6.8)

$$\Delta H_{298}^T = 285,0 - 0,104T + 5,234 \cdot 10^{-4} T^2 - 7,902 \cdot 10^4/T;$$

$$C_p = -0,104 + 1,047 \cdot 10^{-3}T + 7,902 \cdot 10^4/T^2;$$

$$\bar{C}_p = 0,052 + 5,234 \cdot 10^{-4}T + 265,0/T.$$

При нагреве сидеритовой руды процессы разложения карбонатов и окисления оксидов железа и марганца при скоростях нагрева 4–10 °С/мин идут практически раздельно.

Поэтому представляется возможным найти теплоемкость превращений C_{Π} по результатам гравиметрического исследования [159]. Тепловые эффекты реакций разложения карбонатов и окисления монооксидов железа и марганца известны из литературы [92, 160].

Так как разложение карбонатов железа, магния и марганца протекают как один процесс, то за тепловой эффект этой реакции принимали величину, эквивалентную по общему количеству теплоты. Расчет теплоемкости превращений C_{Π} производили, используя соответствующие тепловые эффекты превращений в интервале температур, где происходит данное превращение.

Дифференцирование кривой $\Delta G/\Delta t = f(t)$ производилось приближенно по интервалам в 10–50 °С. После расчета C_{Π} определяли

кажущуюся теплоемкость $C_K = C_\Phi + C_\Pi$. Величина C_Φ бралась при этом из рис. 6.1. (кривая 2). Расчет кажущейся теплоемкости проведен для случаев нагрева сидеритовой руды в атмосфере воздуха (окислительная среда) и диоксида углерода (как в инертной среде). Результаты расчета приведены на рис. 6.5.

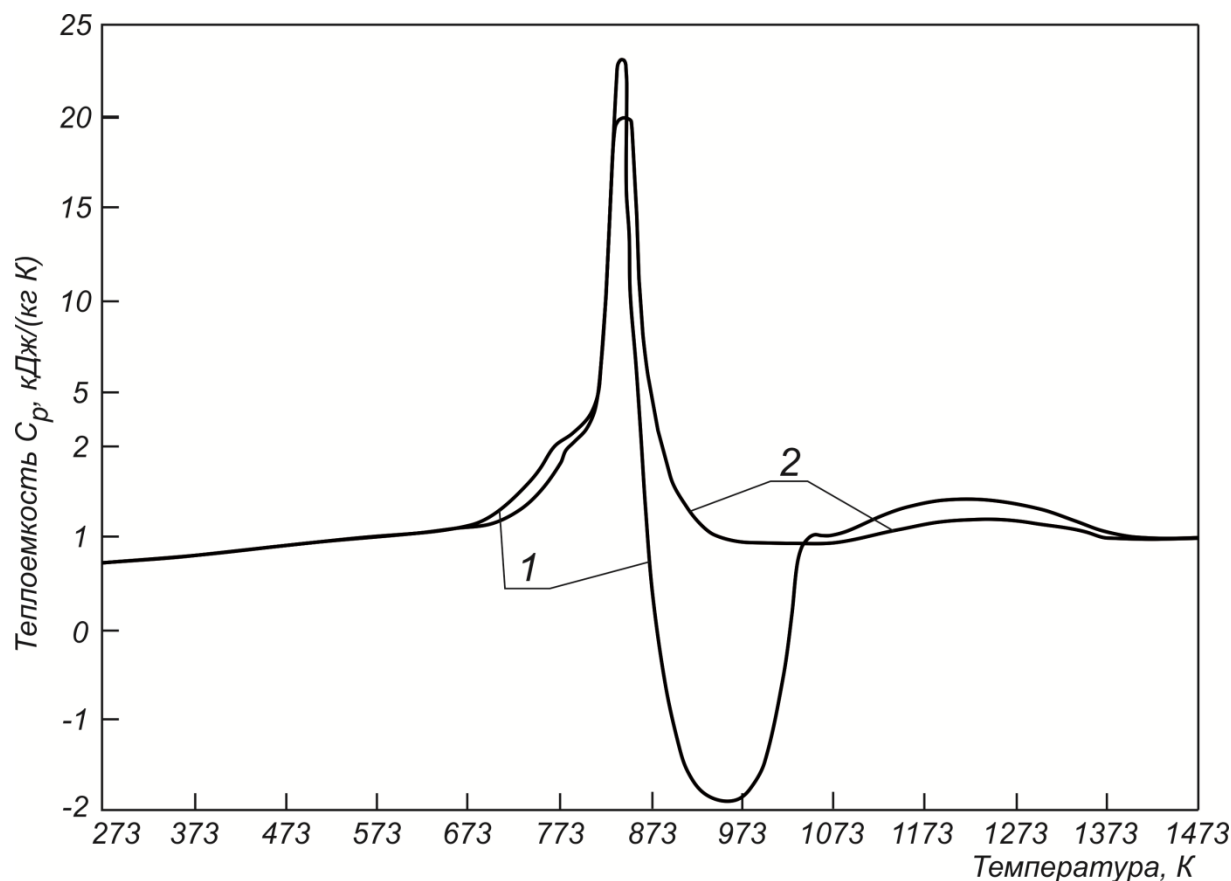


Рис. 6.5. Кажущаяся теплоемкость сидеритовой руды при нагреве со скоростью 4 °С/мин в атмосфере:
1 – воздуха; 2 – диоксида углерода

Измерение коэффициента температуропроводности сидеритовой руды проводилось на трех образцах цилиндрической формы радиуса R в процессе их монотонного нагрева в электрической печи сопротивления с силитовыми нагревателями [161]. Образцы руды имели следующий химический состав, мас. %: 32,00 Fe; 40,78 FeO; 0,402 Fe₂O₃; 0,54 SiO₂; 2,58 CaO 13,10 MgO; 0,62 MnO; 41,04 ПМПП;

1,0 — прочие. Длина образцов принималась не менее $6R$, что позволило без большой погрешности считать их бесконечными цилиндрами [162]. Температуру отдельного образца контролировали в трех точках поперечного сечения на расстояниях $r = 0; 0,707 R$ и $\sim 0,9 R$ от оси образца. Кривую зависимости температуры от времени на воображаемой цилиндрической поверхности (радиусом $R_1 = 0,707$ или $R_2 = 0,9R$) аппроксимировали ломаной линией. Затем с помощью ЭВМ решали уравнение теплопроводности, описывающее распределение температур в бесконечном цилиндре [163], относительно температуропроводности a_1 или a_2 (в соответствии с R_1 или R_2). Специальными тестами установлено, что методическая ошибка такого расчета коэффициента температуропроводности практически равна нулю.

Чтобы выявить зависимость коэффициента температуропроводности от температуры как для необожженной руды, так и для обожженной, каждый образец нагревали три раза. Характер первичного нагрева образцов необожженной руды отражен в табл. 6.9.

Таблица 6.9

Особенности первичного нагрева образцов сидеритовой руды

Номер образца	Средняя скорость нагрева, °C/с			R_1 , мм	R_2 , мм
	$T \leq 773K$	В зоне разложения карбонатов железа, магния и марганца	После разложения карбонатов железа, магния и марганца		
1	0,07	0,007	0,045	16,0	22,0
2	0,13	0,023	0,040	16,0	20,5
3	0,09	0,045	0,057	15,5	19,5

Охлаждались образцы вместе с печью со скоростью $0,1\text{--}0,2$ °C/с. Отклонение опытных данных от средних значений составляло $\pm 10\%$.

Усредненные результаты определения коэффициента температуропроводности приведены на рис. 6.6 (кривая 1). Из анализа кривой 1 видно, что при нагреве руды до температуры 773 К в ней не происходит значительных термохимических превращений. Причем величина эффективного (кажущегося) коэффициента температуропроводности здесь слабо зависит от скорости нагрева. В интервале температур 753–793 К начинается интенсивное разложение карбонатов железа, магния и марганца, сопровождающееся поглощением больших количеств теплоты. Это вызывает резкое уменьшение кажущегося коэффициента температуропроводности. После окончания процесса разложения карбонатов коэффициент температуропроводности снова возрастает. При более высоких температурах коэффициент температуропроводности руды остается примерно постоянным с некоторой тенденцией к увеличению.

Процессы окисления низших оксидов железа и марганца при первом нагреве практически не отразились на величине коэффициента температуропроводности из-за наличия в объеме печи избыточного давления диоксида углерода, образовавшегося при разложении карбонатов. Разложение карбонатов кальция при температуре выше 1173 К также мало сказалось на изменении коэффициента температуропроводности из-за небольшого содержания их в исходной руде.

Вторичный нагрев сидеритовой руды проведен для всех образцов со скоростью 0,10–0,15 °С/с. Характерный для всех трех образцов «горб» на кривой 2 (рис. 6.6) указывает на протекание в образцах термохимических превращений в зоне температур 723–1073 К с выделением теплоты, что связано с доокислением низших оксидов железа и марганца.

При третьем нагреве коэффициент температуропроводности монотонно уменьшается с ростом температуры (рис. 6.6, кривая 3), занимая промежуточные значения между величинами коэффициентов температуропроводности руды при первом и втором нагревах (при температурах до 773 К). При высоких температурах кривая 3 проходит несколько выше кривых 1 и 2, что объясняется более высокой плотностью образцов [137].

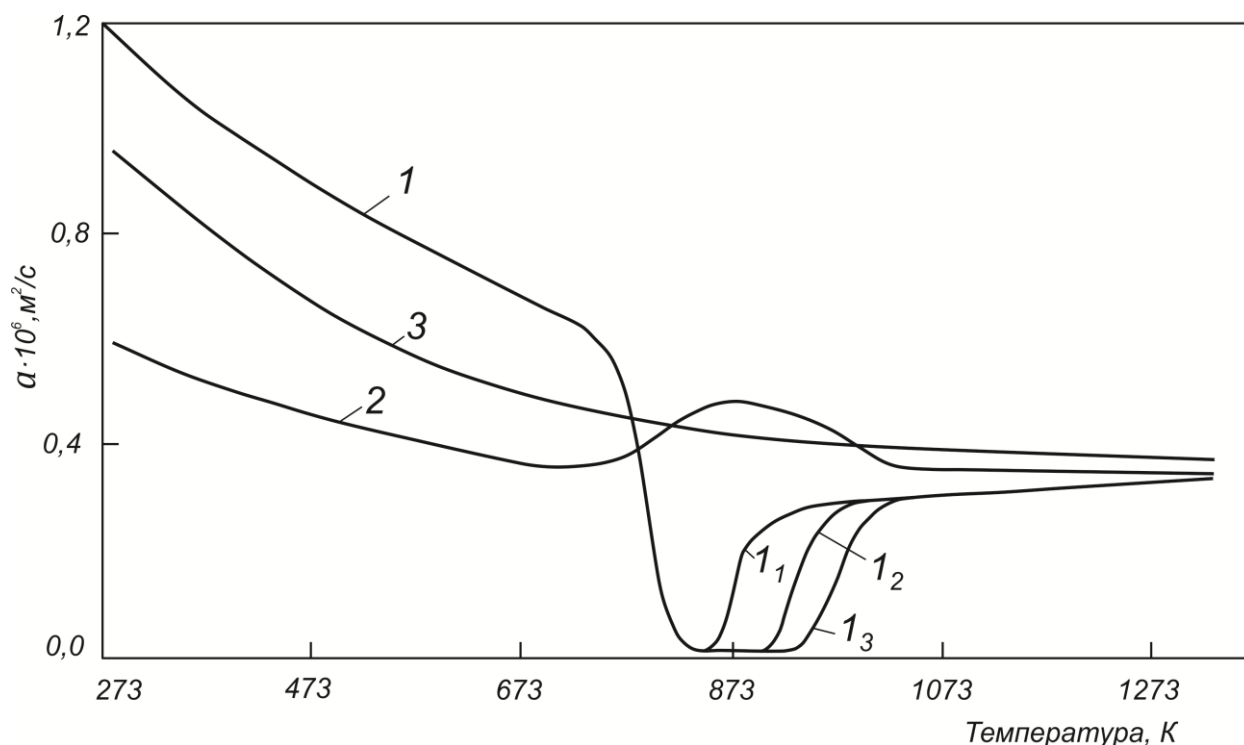


Рис. 6.6. Усредненные результаты определения коэффициента температуропроводности сидеритовой руды по образцам 1, 2, 3 и коэффициентам температуропроводности (a_1 , a_2):
1, 2, 3 – соответственно при первом, втором, третьем нагревах;
 1_1 , 1_2 , 1_3 – для образцов 1, 2, 3 при первом нагреве

Определение плотности сидеритовой руды в процессе нагрева производилось путем совместной обработки результатов гравиметрических и дилатометрических исследований образцов исходной необожженной руды следующего химического состава, мас. %: 33,98 Fe; 40,60 FeO; 3,4 Fe₂O₃; 8,94 SiO₂; 1,30 Al₂O₃; 1,27 CaO; 9,32 MgO; 1,39 MnO 33,24 ПМПП; 0,5 — прочие. Гравиметрия образцов руды с начальной массой $G_0 = 4-6$ г проводилась на дериватографе типа «Паулин, Паулин–Эрдел» для условий нагрева в атмосферах воздуха, гелия, диоксида углерода при скоростях нагрева 4 и 10 °С/мин. Дилатометрические измерения образцов с начальной длиной $l_0 \approx 25$ мм проводились на том же дериватографе, оборудованном специальной приставкой. Результаты обработки дериватограмм приведены на рис. 6.7, 6.8.

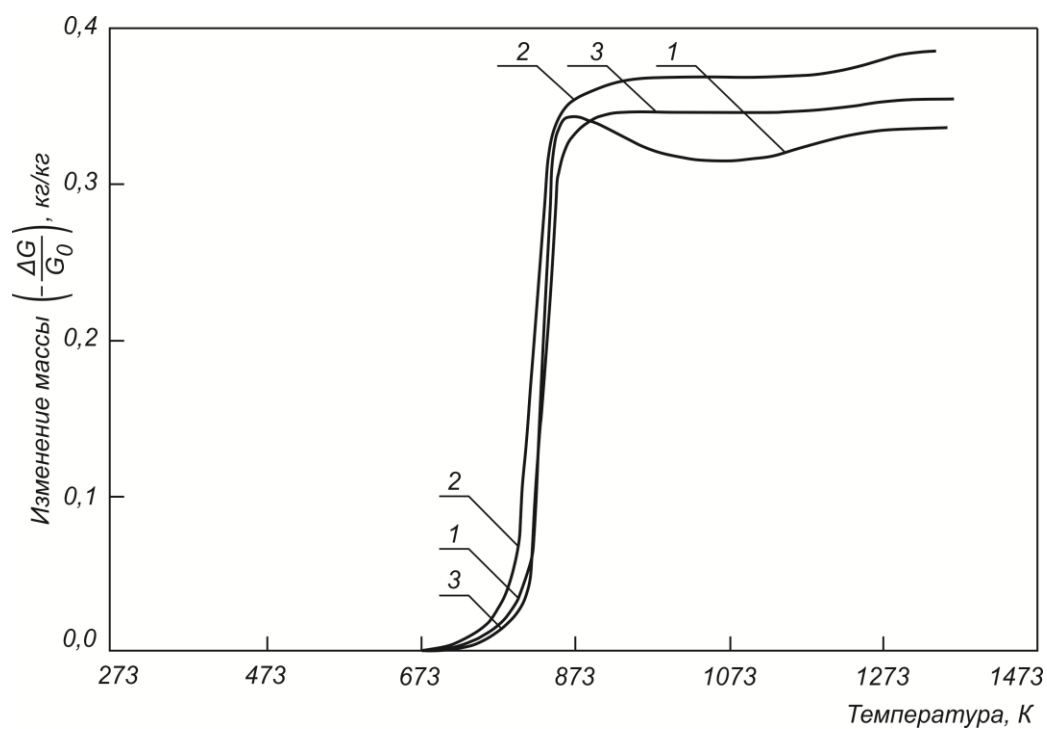


Рис. 6.7. Дериватограммы образцов из сидеритовой руды при нагреве со скоростью 4 °C/мин в атмосфере:
1 – воздуха; 2 – гелия; 3 – диоксида углерода

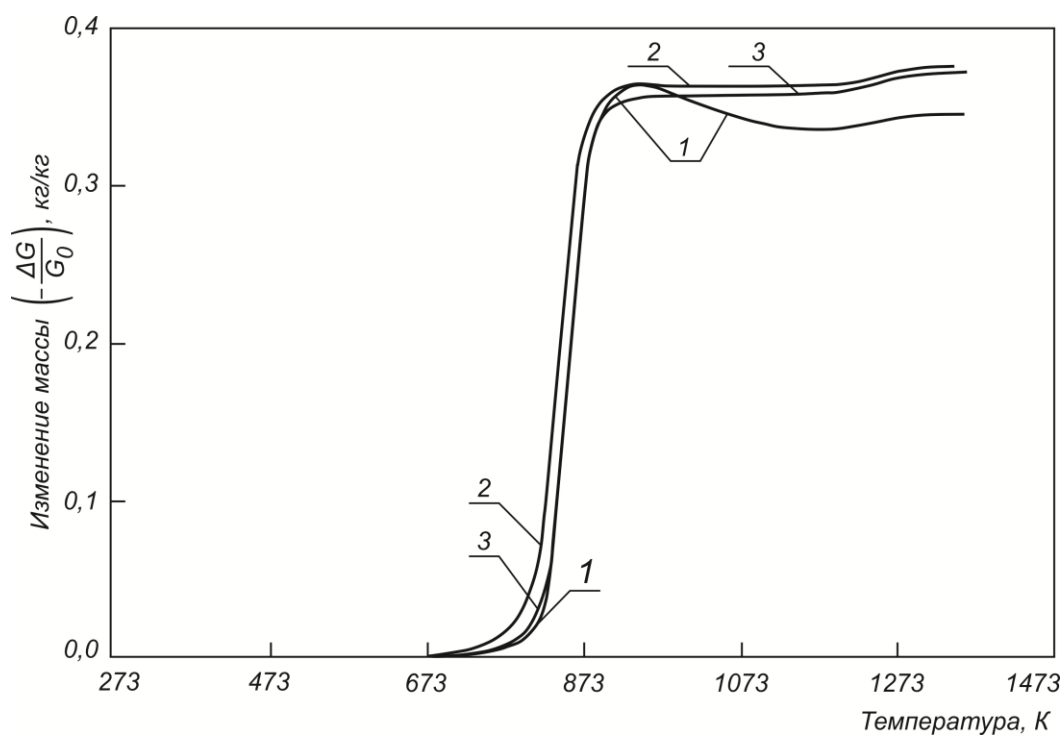


Рис. 6.8. Дериватограммы образцов из сидеритовой руды при нагреве со скоростью 10 °C/мин в атмосфере:
1 – воздуха; 2 – гелия; 3 – диоксида углерода

Зависимость процессов изменения массы образцов от скорости нагрева выражена довольно слабо, что объясняется малыми размерами образцов. Некоторое различие в относительных изменениях массы в конце процесса разложения карбонатов железа, магния и марганца (при температурах 893–923 К) можно объяснить различным начальным содержанием карбонатов в образцах руды. На кривых, соответствующих нагреву в атмосфере воздуха, хорошо просматриваются участки (в интервале температур 873–1073 К на рис. 6.7 и 948–1173 К) увеличения массы образца вследствие окисления низших оксидов железа и марганца. При скорости нагрева 10 °С/мин процесс окисления заканчивается при более высокой температуре — около 1173 К (1073 К при скорости нагрева 4 °С/мин).

Приведенный химический состав позволяет сравнить расчетное и опытное изменение массы образцов при окислении монооксидов железа и марганца.

При окислении FeO до Fe₂O₃

$$\Delta G_1(O_2) = 40,6 \frac{16}{144} = 4,51\% .$$

При окислении FeO до Fe₃O₄

$$\Delta G_2(O_2) = 40,6 \frac{16}{216} = 3,00\% .$$

При окислении MnO до Mn₂O₃

$$\Delta G_3(O_2) = 1,39 \frac{16}{142} = 0,16\% .$$

При окислении MnO до Mn₃O₄

$$\Delta G_4(O_2) = 1,39 \frac{16}{213} = 0,10\% .$$

Из рис. 6.7 и 6.8 можно найти, что увеличение массы в эксперименте составляет 2,8–3,0%. Отсюда можно сделать вывод о том, что при исследовании на дериватографе образцы окислялись не до Fe_2O_3 и Mn_2O_3 , а до Fe_3O_4 и Mn_3O_4 (в среднем по массе).

Анализ кривых изменения массы показывает также, что разложение карбонатов железа, магния и марганца происходит как единый процесс. Можно предположить, исходя из интервалов разложения отдельных карбонатов, что в начале (при температуре 623–673 К) начинается разложение карбоната марганца (MnCO_3), затем (при температуре 673–723 К) — карбоната железа FeCO_3 , а в конце при температурах 853–893 К разлагается карбонат магния MgCO_3 . Однако из рис. 6.7 и 6.8 определенно следует, что разложение карбонатов железа, магния и марганца происходит как одно целое. Это следует также из сравнения расчетных и опытных изменений массы при разложении данных карбонатов.

Содержание FeO , MgO и MnO в исходной руде составляет соответственно 40,60; 9,32 и 1,39%. Тогда содержание FeCO_3 , MgCO_3 и MnCO_3 будет равно 65,41; 19,50 и 2,25%.

Расчетное уменьшение массы составит:

- от разложения FeCO_3 $65,41 \frac{44}{116} = 24,81\%$;
- от разложения MgCO_3 $19,51 \frac{44}{84} = 10,21\%$;
- от разложения MnCO_3 $2,25 \frac{44}{115} = 0,86\%$.

Суммарное расчетное уменьшение массы 35,88%. Из рис. 6.7 и 6.8 видно, что экспериментальное уменьшение массы составляет при нагреве в атмосфере воздуха 35,20%, в атмосфере гелия 36,20%, а атмосфере диоксида углерода 35,10%. Совпадение результатов расчета и эксперимента хорошее. Расхождение следует отнести за счет различий в исходном химическом составе отдельных образцов. Совпадение величины уменьшения массы на рис. 6.7 для атмосферы воздуха и диоксида углерода, а на рис. 6.8 — для атмосферы воздуха и гелия, позволяет заключить, что окисление оксидов железа и

марганца в процессе разложения карбонатов при данных скоростях нагрева практически не происходит. В работе [92] и других имеются сведения об окислении FeO и MnO в процессе разложения карбонатов железа и магния. Очевидно, процесс одновременного с разложением карбонатов окисления оксидов железа и марганца имеет место лишь при достаточно медленно протекающих процессах (при условиях, близких к равновесным). Опыт показывает, что в данном случае процессы разложения карбонатов железа, магния и марганца, а также окисления низших оксидов железа и марганца происходят раздельно.

Из рис. 6.7 и 6.8 видно, что при температурах 1173–1373 К снова происходит уменьшение массы образцов. Это очевидно происходит за счет разложения карбонатов кальция CaCO_3 . Исходное содержание CaO в образцах 1,27%. Расчетное количество CaCO_3 равно 2,27%. Расчетное уменьшение массы от разложения CaCO_3 составляет:

$$\Delta G(\text{CaCO}_3) = 2,27 \frac{44}{100} = 1\%.$$

Из рисунков следует, что уменьшение массы при разложении CaCO_3 составляет: в атмосфере воздуха 1,5% (1% по рис. 6.8), в атмосфере гелия 1,4% (1,25% по рис. 6.8), в атмосфере диоксида углерода 1,15% (1% по рис. 6.7). Расхождение в опытных данных можно отнести за счет различий в исходном химическом составе отдельных образцов.

На рис. 6.9, 6.10 приведены результаты dilatометрического исследования образцов сидеритовой руды. Относительное изменение объема $\Delta V/V_o$ рассчитано по данным dilatометрии образцов в одном направлении по формуле:

$$\frac{\Delta V}{V_o} \approx 3 \frac{\Delta l}{l_o}.$$

Из рисунков видно, что в атмосфере воздуха процесс окисления в зоне температур 873–1173 К в значительной мере затрудняет процесс уменьшения объема после разложения карбонатов железа,

магния и марганца. Несоответствие взаимного расположения кривых 2, 3 на рис. 6.9 и рис. 6.10 указывает на то, что процесс изменения объема происходит примерно одинаково как в атмосфере гелия, так и в атмосфере диоксида углерода. При температурах более 1273 К начинается заметно более интенсивное уменьшение объема образцов.

На рис. 6.11 приведены результаты расчета изменения плотности сидеритовой руды в зависимости от температуры. Расчет плотности произведен по формуле:

$$\rho = \rho_o \left(1 + \frac{\Delta G}{G_o} \right) \left(1 + \frac{\Delta V}{V} \right),$$

где ρ_o — плотность сидеритовой руды при температуре 273 К ($\rho_o = 3,56 \cdot 10^3$ кг/м³).

Величина $\Delta G / G_o$ взята с рис. 6.7, 6.8 (по кривым 3); величина $\Delta V / V_o$ — по рис. 6.9, 6.11; при этом величина $\Delta V / V_o$ для инертной атмосферы взята как среднее по кривым 2, 3 на рис. 6.9, 6.10. Кривая 5 на рис. 6 получена путем измерения плотности образцов, нагретых при ряде температур. Совпадение результатов, полученных обоими способами хорошее. Последняя точка кривой 5 получена при температуре 1493 К. Можно заключить, что при температурах выше 1373 К плотность сидеритовой руды значительно возрастает из-за усадки и снижения пористости. Истинная плотность сидеритовой руды измерена при двух температурах и равна: $3,65 \cdot 10^3$ кг/м³ при 298 К и $3,87 \cdot 10^3$ кг/м³ при 1373 К.

По результатам измерения коэффициентов температуропроводности, плотности, кажущейся теплоемкости рассчитаны коэффициенты теплопроводности сидеритовой руды в соответствии с выражением $\lambda = ac\rho$. При этом значения коэффициента температуропроводности брались из рис. 6.6 (кривая 1), плотности из рис. 6.11 (кривая 2), теплоемкости из рис. 6.5 (кривая 2). Результаты расчета коэффициентов теплопроводности сидеритовой руды приведены на рис. 6.12.

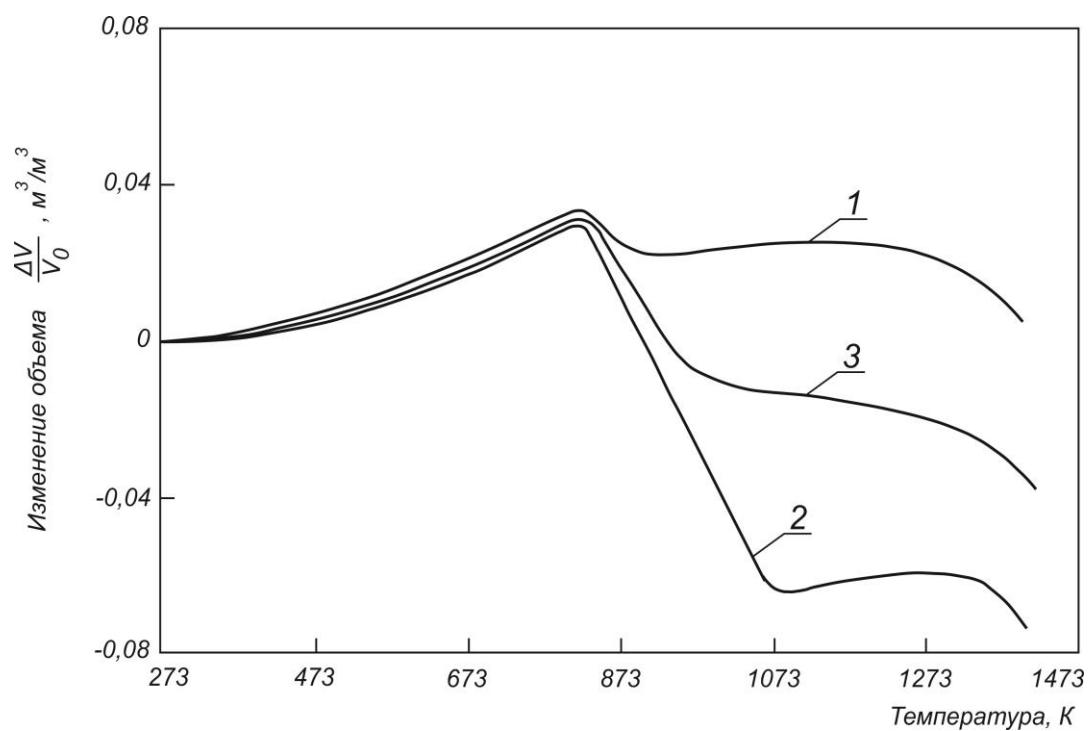


Рис. 6.9. Относительное изменение объема образцов сидеритовой руды при нагреве со скоростью 4 °С/мин в атмосфере:
1 – воздуха; 2–гелия; 3 – диоксида углерода

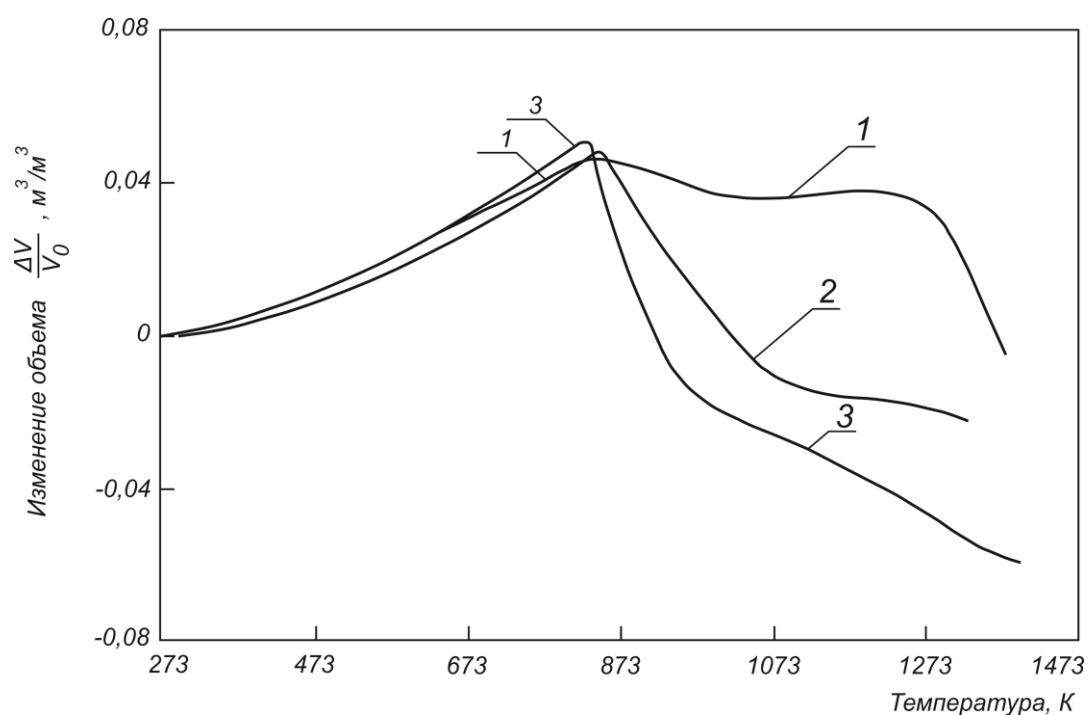


Рис. 6.10. Относительное изменение объема образцов сидеритовой руды при нагреве со скоростью 10 °С/мин в атмосфере:
1 – воздуха; 2 – гелия; 3 – диоксида углерода

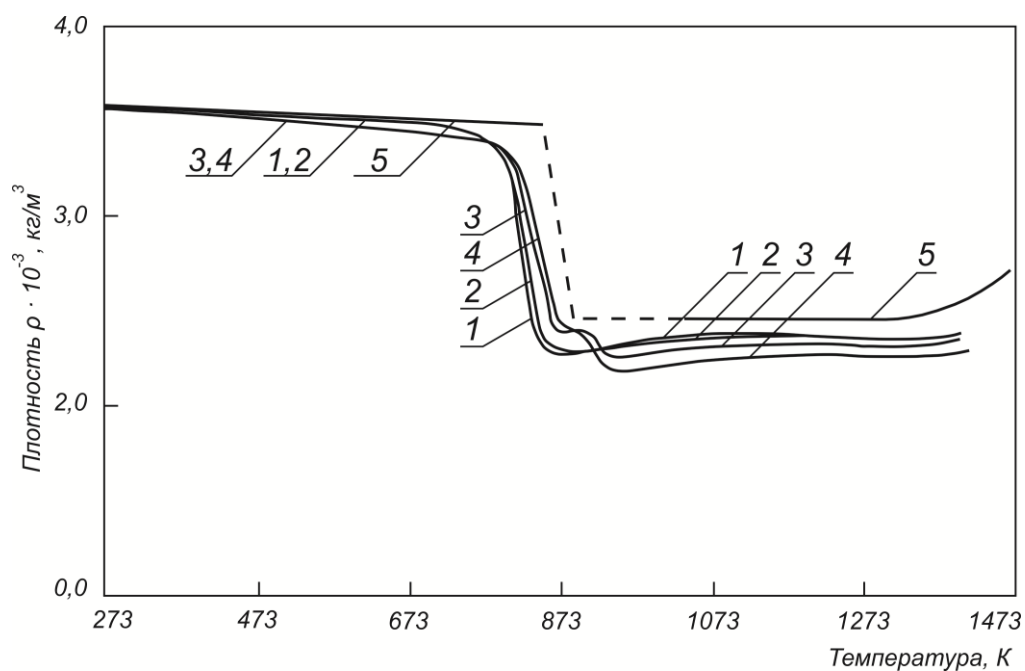


Рис. 6.11. Зависимость плотности сидеритовой руды от температуры при нагреве со скоростью:
 1, 2 – 4 °C/мин; 3, 4 – 10 °C/мин; в атмосфере:
 1, 3 – воздуха; 2, 4 – гелия или диоксида углерода;
 5 – по результатам измерения плотности обожженных образцов

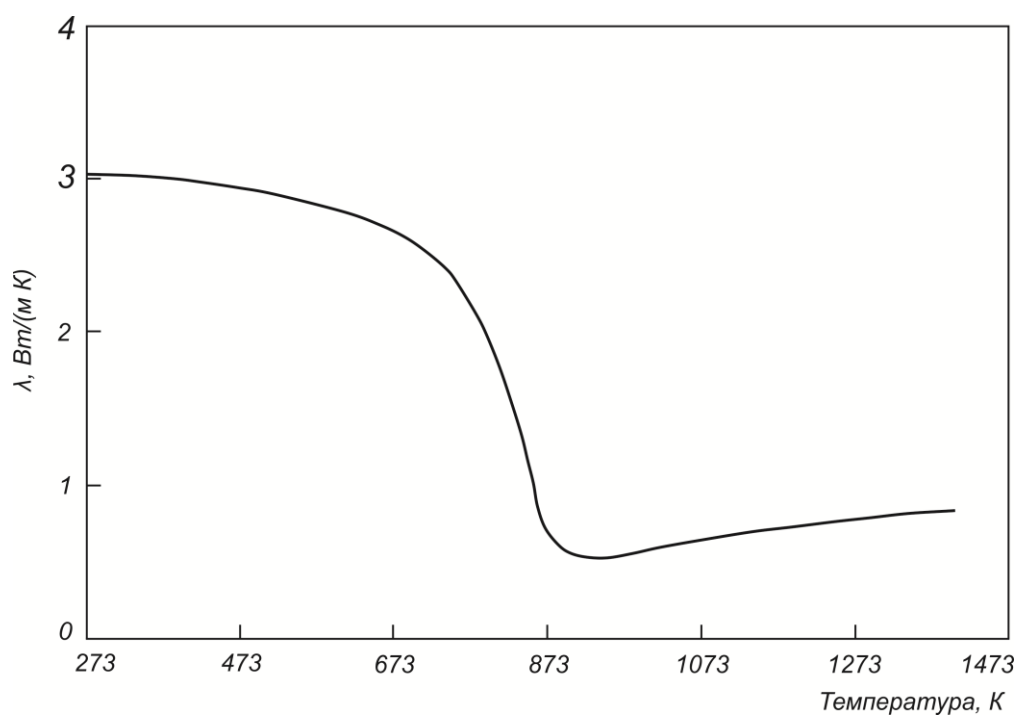


Рис. 6.12. Зависимость коэффициента теплопроводности сидеритовой руды от температуры

7. НОВЫЕ СПОСОБЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ СИДЕРИТОВОЙ РУДЫ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПЕРЕДЕЛАХ

Как уже отмечалось, несмотря на большие запасы сидеритовые руды не нашли широкого применения в черной металлургии. Это объясняется сравнительно невысоким содержанием в них железа и тем, что максимально возможное потребление сидеритовой руды определяется допустимым содержанием магнезии в шлаке. Кроме того, вести доменную плавку на шихте из одной сидеритовой руды практически невозможно, ее необходимо смешивать с другими рудами.

Существующая технология подготовки сидеритовой руды с обжигом ее в шахтных печах и последующей магнитной сепарацией не обеспечивает получения концентрата удовлетворительного качества ни с точки зрения содержания железа, недостаточного при современных требованиях к данному виду сырья, ни с точки зрения его механической прочности. В связи с этим в данной главе рассмотрены новые способы и технологии, позволяющие вовлекать в производство все большие объемы сидеритовых руд.

7.1. Разработка технологии производства магнезиального агломерата с использованием в шихте бакальского концентрата обожженной сидеритовой руды

Ниже рассматривается технология производства магнезиального агломерата, предусматривающая уменьшение содержания вредных примесей и улучшение качества агломерата Высокогорского ГОКа (ВГОКа) с соответствующим увеличением доли его потребления на Нижнетагильском металлургическом комбинате (НТМК).

Добавка известных магнезиальных соединений в агломерацион-

ную шихту оказалась неэффективной. Использование дунита из-за наличия в нем 30% кремнезема привело к снижению содержания железа в окускованном сырье. Введение в шихту доломита, обладающего высокой твердостью и интенсивным локальным теплопоглощением при декарбонизации, неблагоприятно отражалось на прочности спека. Поэтому предложена новая технология получения агломерата с добавкой в шихту концентрата обожженной сидеритовой руды (КОСР) Бакала [164, 165].

До начала 90-х годов прошлого века основной железорудной продукцией Бакала являлся агломерат из собственных руд с 44–48% Fe и концентрат обожженной сидеритовой руды с 48–50% Fe. В условиях планово-нормативной экономики проплавка этих материалов в доменных печах Челябинского металлургического завода и Орско-Халиловского металлургического комбината была оправдана, так как нормативы на расход кокса утверждались в зависимости от используемого сырья, и при их выполнении претензий к доменщикам не было.

Переход к рыночным отношениям и отмена нормативной базы существенно изменили ситуацию. Цены на кокс выросли в несколько раз больше, чем на железорудные материалы, а плавить агломерат и кусковый концентрат Бакала с содержанием железа 44–50% стало экономически невыгодным.

Учитывая специфику бакальских руд, природно офлюсованных магнием и марганцем, а также выделение активной жженой магнезии и извести при декарбонизации, являющихся вяжущими, было предложено использовать КОСР в агломерационном производстве как железосодержащий магнезиальный флюс и интенсификатор спекания. Очевидно, что обожженная сидеритовая руда может вводиться в агломерационную шихту как рудная добавка без снижения содержания железа в агломерате. Для этого необходимо, прежде всего, предельно обогатить сидеритовую руду.

Краткая характеристика технологии обогащения рассмотрена ниже. Как отмечалось, особенностью бакальских сидеритовых руд

является не только наличие 35% углекислоты, выделяющейся при нагреве, но и изоморфной смеси карбонатов железа, магния и марганца. Карбонаты, разлагаясь в интервале температур 600–1000 °С, образуют тонкодисперсные оксиды, которые взаимодействуют между собой с синтезом новых соединений — ферритов. Магниево-ферриты обладают магнитными свойствами, близкими к магнетиту.

Следовательно, можно выделить две стадии обогащения: декарбонизация и рост содержания железа с 30–32 до 44–46% за счет сокращения массы руды при сохранении массы железа; магнитная сепарация в полях низкой напряженности 1000–1200 эрстед и дальнейший рост содержания железа с 44–46 до 48–50% за счет удаления алюмосиликатной составляющей.

Существующее на Бакале оборудование — 17 шахтных печей для обжига кусковой сидеритовой руды и отделение магнитной сепарации — было использовано при производстве КОСР для агломерации. Схема технологического процесса принципиально не отличалась от получения доменного кускового концентрата и включала: грохочение сырой руды с выделением фракции 60–20 мм, пригодной для обжига в шахтных печах и мелочи 20–0 мм для отгрузки потребителям сырой руды; обжиг кусковой сидеритовой руды в шахтных печах; грохочение обожженной руды с выделением высевок 8–0 мм (порядка 12 %) и кусковой части 60–8 мм; магнитную сепарацию кусковой обожженной руды с получением КОСР и хвостов.

При производстве КОСР для агломерации технология имела ряд особенностей. Во-первых, температура обжига была понижена с 1050 до 950 °С, так как небольшие остаточные потери массы при прокаливании (ПМП) 5–7% не изменяли магнитных свойств обожженной руды и позволяли отделять такое же количество пустой породы, как и при 1050 °С. В ходе повторной термообработки при агломерации летучие полностью удалялись, не снижая содержания железа в спеке. Более низкий температурный уровень обжига позволил практически в 1,5 раза снизить удельный расход природного газа и сократить цену КОСР. Проведенный экономический расчет себестоимости чугуна с

использованием КОСР в агломерационной шихте ВГОКа показал, что температура 950 °С оптимальна.

Во-вторых, при производстве доменной обожженной сидеритовой руды высевы 8–0 мм не обогащались, а вводились в шихту агломерационной фабрики, которая работала в то время. Для агломерационной шихты высевы имеют оптимальную крупность, и после обогащения они должны быть объединены с кусковым КОСР. В настоящее время проектируется установка дополнительного сепарата.

В-третьих, для агломерационного производства кусковой КОСР должен быть измельчен до крупности высевок. Однако дробилка для этого процесса не установлена на участке обжига и находится в стадии проектирования.

По рассмотренной технологии в настоящее время производится агломерационная руда для ВГОКа. Анализ производства товарной продукции на основе КОСР показал, что из сырой сидеритовой руды с 31,0–33,0% Fe производится КОСР с 48,5–50,1% Fe при расходе руды, равном 1,65–1,70 т/т КОСР. Концентрация железа в КОСР пропорциональна его содержанию в сырой руде: $Fe_{\text{КОСР}} = 49,0$ и 51% при $Fe_{\text{сыр}}^{\text{сид.руд}} = 31,0\text{--}31,5$ и 33,0% соответственно. Производительность шахтной печи ориентировочно можно оценить по следующим данным. При работе четырех шахтных печей среднемесячное производство КОСР составляло 20–21 тыс. т. С пуском двух дополнительных печей производство КОСР увеличилось до 36 тыс. т. Следовательно, производительность одной шахтной печи при выпуске товарного КОСР для агломерационного производства составила 170–200 т/сут.

Освоенная технология производства КОСР для получения агломерата позволяет получить качественную агломерационную руду следующего химического состава, мас. %: 48,70 Fe_{общ}; 4,9 FeO; 64,1 Fe₂O₃; 3,7 CaO; 5,0 SiO₂; 13,0 MgO; 0,2 Al₂O₃; 2,0 MnO; 0,2(K₂O + Na₂O); 0,15 S; 0,01 P; 0,04 Zn; 5,0 ПМПП. Полная основность (CaO + MgO)/SiO₂ = 3,3. По сравнению с богословской рудой, содержащей 51–52% Fe и 2% ПМПП, основность которой не превышает 0,8, а содержание серы и меди соответственно 3,0 и 0,1%,

качество КОСР значительно выше. Наличие свободных оксидов кальция и магния обуславливает то, что КОСР обладает вяжущими свойствами и способствует окомкованию тонких концентратов агломерационной шихты.

Проведены лабораторные исследования на аглочаше института «Уралмеханобр» по влиянию добавок КОСР в агломерационную шихту ВГОКа на процесс и качество получаемого агломерата. В качестве базовой было принято соотношение компонентов, используемых на ВГОКе до начала промышленных испытаний по производству агломерата с КОСР. В опытных сериях в агломерационную шихту вводили 8; 15 и 20% КОСР взамен рудной смеси. Установлено, что повышение добавок КОСР приводит к практически пропорциональному увеличению степени окомкования шихты (объясняется наличием в КОСР вяжущих компонентов в виде свободных оксидов магния и кальция) и вертикальной скорости спекания в диапазоне 0–10%. Дальнейшее повышение доли КОСР в шихте не изменяет степени окомкования, но продолжает ускорять процесс спекания. Улучшение комкуемости снижает сопротивление слоя шихты, интенсифицирует горение топлива и продвижение фронта спекания. Но это не единственная причина. При неизменной комкуемости (доля КОСР более 10%) ускорение спекания продолжается из-за сокращения пластичной зоны при введении оксида магния, формирующего так называемые короткие шлаки в агломерационном расплаве.

Рост вертикальной скорости спекания сопровождается увеличением удельной производительности аглоустановки, но только при содержании КОСР не более 10–12%. Причина заключается в измельчении структурных блоков агломерата с большим количеством оксидов кальция и магния. Раскристаллизация стекла с выделением ферритов кальция и магния сопровождается разукрупнением дробленого спека и повышенным выходом мелочи 5–0 мм, которая исключается из годного агломерата при подсчете удельной производительности. Так, при доле КОСР, равной 8%, выход фракции 5–0 мм составил 17,7%, а фракции больше 40 мм–14,2%. Но при 20% КОСР мелочи стало

19,8%, а крупного класса — лишь 5,5%. Следовательно, для достижения максимальной производительности доля КОСР не должна превышать 10–12%.

Для комплексной оценки эффективности использования КОСР необходимо рассмотреть его влияние и на качество агломерата. Как и следовало ожидать, рост содержания КОСР в шихте приводит к повышению содержания MgO в агломерате:

КОСР в шихте, %	0	8	15	20
MgO в агломерате, %	1,96	2,49	3,10	3,75

Для большинства агломерационных фабрик России и мира наиболее приемлемо для формирования доменных шлаков с низкой вязкостью $MgO/Al_2O_3 \approx 1$. Поскольку содержание Al_2O_3 в рудах и концентратах Тагило-Кушвинского бассейна равно 2,5–2,7%, то достигаемое содержание MgO 2,5% при расходе КОСР, равном 80–100 кг/т агломерата, следует считать близким к оптимальному.

Характерно, что при одинаковом расходе концентрата мокрой магнитной сепарации (ММС) на уровне 515 кг/т агломерата рост КОСР с выводом рудной смеси приводил к обогащению агломерата по железу:

КОСР в шихте, %	0	8	15	20
FeO в агломерате, %	55,3	55,6	55,8	56,6

Рост содержания железа определяется более низкой концентрацией кремнезема в КОСР и соответственно сокращением добавок известняка для офлюсования.

Прочность агломерата в исходном состоянии оценивали по измельчению выхода класса больше 5 мм после испытания в барабане по ГОСТ 15137–77. Установлено, что в диапазоне изменения содержания КОСР 0–10%, когда наблюдается интенсивный рост вертикальной скорости спекания (до 14,5 мм/м), прироста прочности нет, и величина $B_{>5}$ находится на уровне 61%. При добавках КОСР более 10% прочность растет, достигая 64% при содержании КОСР в агломерационной шихте 20%. Таким образом, ввод в шихту до 10% КОСР не влияет на прочность агломерата, а в диапазоне 10–20% прочность

неуклонно растет. Изучение прочности агломерата после восстановления в установке Линдера не выявило изменения суммарного выхода мелочи 5–0 мм с ростом КОСР. Однако отмечается некоторое снижение содержания пыли менее 0,5 мм в магнезиальных агломератах.

Рассмотрим производство магнезиального агломерата на ВГОКе. Первая опытная партия КОСР была испытана в период, когда эксплуатировались три агломерационные машины в обычном режиме при производственном плане 180 тыс. т агломерата в месяц. Затем начался длительный промышленный эксперимент по получению магнезиального агломерата с частичной заменой рудной смеси на основе концентрата СМС Богословского РУ на КОСР. В результате увеличения производственного плана Лебяжинской агломерационной фабрики (до 210 тыс. т/мес.) была пущена четвертая агломерационная машина, что дало возможность уйти от форсированного режима работы трех машин при выполнении производственной программы, учитывающей повышенное потребление магнезиального агломерата по сравнению с обычным.

Средний химический состав КОСР за время его использования, %: 48,50 Fe; 2,88 FeO; 12,93 MgO; 3,89 CaO; 4,48 SiO₂; 0,16 TiO₂; 0,01 S; 4,88 ПМПП; 3,47 W. Гранулометрический состав, % (мм): 0,50 (> 12); 3,80 (> 10); 12,77 (> 6); 18,33 (> 3); 64,77 (< 3).

Ниже рассмотрены особенности технологии производства магнезиального агломерата, с использованием КОСР. Объемы поставок КОСР определяли, ориентируясь на выявленную в лабораторных опытах оптимальную добавку КОСР в шихту 8–10%. Среднемесячное поступление КОСР на фабрику — 20 тыс. т, исходная крупность 60–0 мм, гранулометрический состав был следующим, % (мм): 3,7 (> 60); 5,5 (> 40); 15,5 (> 20); 9,0 (> 16); 14,8 (> 10); 12,6 (> 6); 8,3 (> 3); 30,6 (< 3). Дробление КОСР проводили в две стадии: на конусной КСДГ–1750 и на короткоконусной КМД–2200ГР дробилках. Щековая дробилка «Black» 1500 × 1200 выполняла роль перегрузочного узла. Мелочь перед короткоконусной дробилкой отсеивалась на

грохоте ГУП–1 с ячейками 10×10 (13×13) мм. После короткоконусной дробилки проводили контрольное грохочение для отсева и повторного дробления класса более 10 мм. Применение данной схемы дробления и сортировки позволило получить КОСР оптимальной для агломерации крупности.

Для анализа особенностей технологии получения магнезиального агломерата выбраны опытные периоды при обычной работе агломерационных машин (опытный период 1) и форсированный (опытный период 2). Соответствующие показатели сравнивали с базовыми периодами (1 и 2), которые непосредственно предшествовали опытным. Составы основных компонентов агломерационной шихты в оба периода представлены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

**Химический состав основных компонентов
агломерационной шихты
в опытные 1-й (числитель) и 2-й (знаменатель) периоды**

Элемент	Содержание, %				
	Смесь концентратов ММС	КОСР	Рудная смесь	Шлако-шламовая смесь	Известняк
Fe	62,60/62,50	48,70/48,40	52,40/52,10	53,80/45,60	—
CaO	1,86/1,89	3,70/4,20	5,63/5,72	5,18/6,92	53,30/53,60
SiO ₂	5,56/5,29	3,50/4,10	10,04/9,65	5,48/6,78	1,08/1,11
MgO	1,37/1,86	13,50/13,70	1,15/1,32	6,90/6,40	0,52/0,50
S	0,37/0,32	0,12/0,18	2,79/2,94	0,37/0,32	0,04/0,04

Смесь концентратов ММС состоит из следующих составляющих: концентрата высокогорского обогатительного цеха из собственных руд, агломерационного концентрата Качканарского ГОКа, железосодержащих отходов обогащения медных руд ОАО «Святогор», концентрата высокогорского обогатительного цеха из богословского концентрата СМС. Рудная смесь составлена из концентрата СМС

Богословского РУ, мартитов ВГОК и шламов рудного двора. Шлако-шламовая смесь состоит из отходов металлургического производства НТМК — металлопродукта и шлама цеха утилизации шламов.

КОСР дозировали отдельно, а не со штабеля, чтобы более четко регулировать содержание MgO в соответствии с меняющимися по ходу опытных работ требованиями доменщиков к агломерату. Агломерационную шихту в соответствии с составами компонентов (см. табл. 7.1) рассчитывали из условия получения железа в агломерате 55,0%, модуля основности — 1,20. Содержания магнезии в агломерате определяли по содержанию магнезии в шихте в соответствии с формулой: $MgO_{агл} = (1,07 - 1,10)MgO_{шихт}$. КОСР задавали в программу расчета как компонент с постоянным расходом, корректируемым в зависимости от необходимости увеличения или уменьшения содержания MgO в шихте. Расходы компонентов шихты и основные показатели работы агломерационных машин в опытные и базовые периоды представлены в табл. 7.2.

Введение КОСР в шихту вместо части рудной смеси как в первом, так и во втором опытных периодах привело к интенсификации процесса спекания. Скорость ленты выросла на 0,1 м/мин по сравнению с базовым периодом, а вертикальная скорость спекания — на 1,5 мм/мин. Характерно, что это достигнуто при повышении высоты слоя на 10 см. Рост высоты слоя сопровождался снижением (а не повышением, как обычно) разрежения в коллекторе с 903 до 900 мм вод. ст. в первом опытном периоде и с 810 до 745 мм вод. ст. во втором. Это подтверждают полученные в лаборатории данные о лучшей комкуемости шихты с добавкой КОСР и соответственно более высокой газопроницаемости слоя.

Рост скорости спекания привел к увеличению удельной производительности агломерационных машин на 6,6% в первом опытном периоде и на 2,9% во втором. Меньший прирост во втором периоде связан с тем, что машины работали в предельно форсированном режиме и удельная производительность превышала номинальную в 1,2–1,5 раза.

Таблица 7.2

**Расход компонентов шихты и основные технологические
показатели работы агломерационных машин
в базовые (числитель) и опытные (знаменатель) периоды**

Показатели	Периоды	
	1	2
Расход шихтовых материалов, %		
смесь концентратов ММС	46,6/44,7	44,1/46,3
рудная смесь	33,7/26,3	38,8/28,0
шлакошламовая смесь	6,2/6,0	5,9/4,2
КОСР	–/11,9	–/10,0
колошниковая пыль	4,2/2,8	3,3/2,8
известняк	9,3/8,3	7,9/7,8
расход коксовой мелочи, кг/т агломерата	39,3/39,0	41,0/47,0
Показатели работы агломерационных машин:		
высота слоя, мм	200/210	205/213
скорость аглолент, м/мин	2,2/2,3	2,8/2,9
вертикальная скорость спекания, мм/мин	17,6/19,3	–/–
разрежение, мм вод. ст.:		
в коллекторе	903/900	810/745
перед эксгаустером	1083/1050	911/899
температура отходящих газов, °С	143/100	134/157
температура шихты, °С	49/51	50/50
удельная производительность, т/(м ² ч)	1,333/1,427	1,446/1,489
Качество агломерата		
Химический состав, %:		
Fe	55,11/55,00	55,09/54,97
FeO	13,60/13,30	13,60/13,30
CaO	9,23/8,60	8,98/8,50
SiO ₂	7,72/7,23	7,41/7,19
MgO	1,64/2,70	1,66/2,54
TiO ₂	0,50/0,50	0,49/0,51
S	0,06/0,05	0,06/0,05
Cu	0,12/0,08	–/–
Ca/SiO ₂	1,20/1,19	1,21/1,18
Показатели прочности, %:		
на удар B _{>5}	62,90/62,90	62,90/62,80
на истирание B _{<0,5}	62,70/62,70	62,80/62,80
Содержание мелочи класса 5–0 мм	8,77/8,70	8,80/8,81

Одновременный рост скорости спекания и удельной производительности указывает на то, что доля возврата при использовании в шихте 10–11% КОСР существенно не выросла, несмотря на отмеченную в лабораторных опытах тенденцию к измельчению магнезиальных агломератов.

Качественные характеристики агломерата (см. табл. 7.2) показывают, что при неизменном содержании железа во всех периодах (55%), в опытных, по сравнению с базовыми, выросло содержание оксида магния с 1,65 до 2,5–2,7% за счет введения в шихту магнезиального КОСР. При этом снизилось содержание кремния с 7,4–7,7 до 7,2% и известняка для его офлюсования вследствие вывода части рудной смеси, обогащенной SiO_2 . Положительным фактором применения КОСР является не только меньшая доля шлакообразующих оксидов кремния и кальция, но и снижение содержания в агломератах опытного периода вредных примесей: серы на 0,01% абс. (20% отн.) и меди на 0,04% абс. (33% отн.).

Существенных изменений в холодной прочности агломератов по сравнению с результатами лабораторных исследований не выявлено (ГОСТ 15137–77), выход классов больше 5 мм и меньше 0,5 мм составил 62,9 и 6,8% соответственно.

Для оценки металлургических свойств агломерата с вводом в шихту концентрата обожженной сидеритовой руды ОТК Высокогорского РУ в процессе испытаний отбирали пробы товарного агломерата крупностью 10–15 мм после испытаний в барабане. Было отобрано 20 проб. Пробы с близким содержанием MgO были объединены и усреднены. Подготовленные образцы исследовали в институте «Уралмеханобр» на установке Линдера по ГОСТ 19576–76. Усредненные данные этих исследований представлены в табл. 7.3. Установлено, что восстановление сопровождается разрушением кусков, в результате выход крупных классов (> 10 мм) оказался в 3–4 раза ниже, чем в лабораторных.

Более низкое содержание монооксида железа в промышленных агломератах (12–14%), чем в лабораторных (17–19%), обуславливает

то, что значительная часть железа входит в состав гематита, разбухающего при восстановлении и разрушающего структуру агломерата. В результате в верхних горизонтах доменных печей образуется до 70% дополнительной мелочи 5–0 мм (см. табл. 7.3).

Можно заметно снизить разрушение промышленных агломератов без уменьшения восстановимости, увеличивая в них содержание MgO частичной заменой рудной смеси на КОСР. Так, увеличение содержания MgO с 1,8% (обычный агломерат) до 2,5% (магнезиальный) вызывает повышение крупного класса (> 10 мм) после восстановления с 12 до 14%; снижение выхода пыли меньше 0,5 мм с 26 до 20%; снижение выхода мелочи 5–0 мм с 80 до 70%. Большого эффекта можно достичь, повышая содержание MgO в агломерате до 3%: содержание класса больше 10 мм достигнет 20%, пыли — сократится до 15%, выход мелочи понизится до 60%.

Таблица 7.3

***Результаты определения прочности при восстановлении
промышленных агломератов ВГОКа
с различным содержанием оксида магния***

Прочность при восстановлении, %				Степень восстановления R_{cp} , %	Химический состав исходного агломерата по данным Уралмеханобра, %		
$x_1(>10)$	$x_2(5-0,5)$	$x_3(<0,5)$	$\Sigma (5-0)$		Fe	FeO	MgO
20,65	42,94	20,71	63,65	15,74	54,8	14,0	2,88
11,57	53,77	26,19	79,93	13,92	54,6	14,4	1,80
14,42	53,01	19,17	72,16	9,82	54,1	14,8	2,47
23,32	45,69	15,15	60,84	1,92	54,7	14,4	2,99
19,95	43,45	15,89	59,34	6,04	54,9	13,2	2,91
16,69	49,55	19,69	69,24	3,39	54,9	13,3	2,60
18,40	52,12	15,03	66,15	4,04	54,3	13,4	2,87

Существенно уменьшить разрушаемость при восстановлении

агломерата ВГОКа в диапазоне содержания MgO от 2,0 до 3,0% можно, повысив содержание FeO до 17–19%. Однако при этом снизится восстановимость в верхних горизонтах, поэтому без дополнительных исследований определить оптимальное содержание FeO затруднительно. Рост прочности низкозакисных промышленных агломератов с увеличением MgO объясняется тем, что ввод в агломерационную шихту КОСР способствует связыванию части оксида железа в магнезиоферриты, которые восстанавливаются при более высоких температурах и практически не разбухают. В результате повышения температурного уровня возникающие напряжения релаксируются размягченными шлаковыми связками и выход мелких пылеватых фракций снижается.

Несмотря на разный характер влияния MgO на разрушение агломератов с разным содержанием FeO в верхних горизонтах доменных печей, общая доля мелких классов 5–0 мм после восстановления снижается во всем возможном диапазоне изменения FeO — от 12 до 19%. Это положительно влияет на газопроницаемость столба шихты в доменных печах. При плавке промышленных агломератов с содержанием FeO от 12 до 14% следует ожидать сокращения выноса пыли.

Таким образом установлено, что добавка 8–10% КОСР в агломерационную шихту до содержания MgO 2,5%, не изменяя прочности агломерата в исходном состоянии, улучшает следующие показатели: снижает долю концентратов ММС при постоянном содержании железа, повышает производительность агломерационных машин на 3–6%, увеличивает выход крупных классов более 10 мм после восстановления на 2% и снижает долю мелочи 5–0 мм на 10%. Добавка КОСР до 15% в шихту существенно усилит положительные факторы. Однако при этом увеличится содержание MgO в доменных шлаках до 12–14%, и такая технология потребует дополнительной отработки. Принципиально это возможно, так как доменный цех НТМК работает на шлаках с 15–17% MgO .

Анализ характеристик агломерационного процесса при длительном использовании КОСР, когда для НТМК производился только

магнезиальный агломерат, показал следующее. Ввод в агломерационную шихту КОСР вызвал соответствующие изменения химического состава агломерата. При заданном содержании железа 55,1–55,4% и основности 1,2 содержание FeO не изменилось и осталось на уровне 13,5%. Однако содержание MgO увеличилось с 1,6 до 2,4%. Замена сернистых руд Богословского РУ на малосернистый КОСР позволила снизить содержание серы в агломерате с 0,06 до 0,04%, т.е. на 33% (отн.). Аналогично содержание меди в агломерате уменьшилось с 0,02 до 0,01%. Как было выявлено в лабораторных и промышленных испытаниях, существенных изменений холодной прочности агломератов при использовании КОСР не произошло. Выход класса больше 5 мм после испытаний в барабане по ГОСТ 15137–77 сохранился на уровне 62,8–62,9%, а истираемость составила 6,6–6,8%.

7.2. Разработка технологии по выплавке передельного чугуна с использованием в шихте магнезиального агломерата и неофлюсованных окатышей

Современные тенденции в развитии технологий подготовки железорудного сырья для доменной плавки предусматривают повышение содержания в шихте офлюсованного комплексного агломерата из богатых концентратов с содержанием железа 61–63% [166]. Сочетание прочных неофлюсованных окатышей с офлюсованным агломератом позволяет практически полностью вывести из шихты сырые флюсы и утилизировать железосодержащие отходы металлургических производств.

Для максимального снижения расхода дорогостоящих окатышей без ухудшения работы доменных печей и условий эксплуатации оборудования необходимо осваивать производство прочного в исходном состоянии и при восстановлении агломерата с химическим составом, обеспечивающим формирование доменных шлаков с оптимальными физико-химическими свойствами.

В ООО «Бакальское рудоуправление» в 2003 г. освоено производство концентрата обожженной сидеритовой руды (КОСР) для получения агломерата. Использование КОСР улучшает комкуемость шихты за счет наличия свободных оксидов MgO и CaO , повышает вертикальную скорость спекания и производительность агломерационных машин без ухудшения качества агломерата, получаемого на Высокогорском ГОКе (ВГОКе) [164, 165].

Учитывая, что магнезиальные агломераты ВГОКа на основе КОСР обладают более высокой прочностью при восстановлении и благоприятным составом для формирования жидкоподвижных доменных шлаков, есть основания ожидать улучшения технико-экономических показателей доменных плавов при их использовании.

В доменном цехе Нижнетагильского металлургического комбината (НТМК) были проведены плавки в течение двух опытных периодов [167]. В первом периоде использовался магнезиальный агломерат в смеси с 30% окатышей. Во втором периоде железорудная часть шихты состояла из магнезиального агломерата в смеси с 20% окатышей.

Для разработки технологии выплавки переделного чугуна из шихты с различным соотношением магнезиального агломерата и окатышей Михайловского ГОКа (МГОКа), рассмотрим влияние состава шихты на вязкость шлаков, а также влияние содержащихся в ней окатышей и металлургических свойств кокса на газопроницаемость столба доменной шихты.

Расчетно-теоретический анализ влияния магнезиальных добавок в агломерат ВГОКа на вязкость шлаков выполнялся с использованием специальной программы. Основу программы составляли экспериментальные данные по температурной зависимости вязкости шлаков в четвертной системе $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$. Результаты расчетов представлены в табл. 7.4. Из данных таблицы следует, что все агломераты с добавкой КОСР имеют более низкие вязкости шлаков при любом рассматриваемом содержании окатышей МГОКа.

Таблица 7.4

Влияние содержания оксида магния и основности CaO/SiO_2 на вязкость первичных и конечных доменных шлаков НТМК при различном содержании окатышей МГОКа в шихте [167]

Вид агломерата	Содержание окатышей МГОКа, %	Состав шлаков, %						Основность шлака CaO/SiO ₂	Вязкость шлаков, пуаз	
		первичный			конечный				первичных при 1400 °C	конечных при 1500 °C
		MgO	Al ₂ O ₃	$\frac{\text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	MgO	Al ₂ O ₃	$\frac{\text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$			
Обычный без КОСР, 1,8% MgO	30	7,1	9,5	0,7	6,5	12,6	0,5	1,10	5,2	3,0
	20	7,7	10,6	0,7	7,5	13,6	0,6		5,0	2,8
	10	8,2	11,6	0,7	8,0	14,4	0,6		5,0	2,6
	0	8,4	12,2	0,7	8,2	14,8	0,6		5,9	2,6
Магнезиальный с КОСР, 2,8% MgO	30	11,0	9,2	1,2	10,6	12,4	0,9	1,10	4,6	2,5
	25	11,5	9,7	1,2	11,1	12,9	0,9		4,6	2,5
	20	12,0	10,2	1,2	11,6	13,3	0,9		4,5	2,5
	30	11,2	9,4	1,2	10,8	12,3	0,9	1,05	5,5	2,6
	25	11,8	9,9	1,2	11,3	13,1	0,9		5,6	2,5
	20	12,3	10,4	1,2	11,8	13,5	0,9		5,5	2,7
	30	11,5	9,6	1,2	11,0	12,4	0,9	1,00	5,6	1,9
	25	12,0	10,1	1,2	11,5	13,3	0,9		5,5	2,1
	20	12,6	10,0	1,2	12,0	13,7	0,9		5,4	2,2

Так, при содержании в шихте 30% окатышей вязкость первичного шлака при температуре 1400 °С составляет для обычного агломерата 5,2 пуаз, а для магнезиального агломерата 4,6 пуаз. Аналогично, при содержании в шихте 20% окатышей — 5,0 и 4,5 пуаз.

Для конечного шлака при температуре 1500 °С характер изменения вязкости для обычных и магнезиальных шлаков аналогичен, но значение вязкости ниже из-за повышенной температуры. Так, при содержании в шихте 30% окатышей вязкость шлаков обычного агломерата составляет 3,0 пуаз, а для магнезиального агломерата — 2,5 пуаз. При содержании в шихте 20% окатышей имеем соответственно 2,8 и 2,5 пуаз.

На вязкость доменных шлаков НТМК оказывает влияние содержание в шихте окатышей МГОКа. Из табл. 7.4 видно, что для шлака основности 1,0–1,1 изменение содержания окатышей в шихте незначительно влияет на вязкость первичного шлака, а при содержании окатышей менее 10% вязкость шлака резко повышается. Вязкость конечного шлака при температуре 1500 °С при использовании магнезиального агломерата имеет минимальную величину, равную 1,9 пуаз, при содержании 30% окатышей и основности, равной 1,0.

Таким образом, расчетно-экспериментальный метод позволил установить, что оптимальными с точки зрения наведения шлаков с минимальной вязкостью являются шлаки, полученные с использованием в доменной шихте магнезиальных агломератов ВГОКа и 20–30% окатышей МГОКа [167].

Изменение содержания окатышей в шихте незначительно влияет на вязкость как первичных, так и конечных шлаков. Полный вывод окатышей из доменной шихты может привести к резкому повышению вязкости первичных шлаков с ухудшением его фильтрации через коксовую насадку.

Ниже приводятся результаты, полученные при отработке технологии доменной плавки на шихте из магнезиального агломерата ВГОКа с различным содержанием окатышей.

Для оценки изменения газопроницаемости столба шихты в до-

менной печи при выводе из ее состава более прочных, чем агломерат, окатышей был выполнен расчет по определению газодинамического сопротивления слоя. Анализ влияния содержания окатышей на перепад давления в верхней и нижней зонах доменной печи проводили с использованием уравнения Эргона [168], имеющего вид:

$$\Delta P = \lambda \frac{H(1-\varepsilon)P_o T \rho_{zo} W_o^2}{d \varepsilon^3 P T_o 2}, \quad (7.1)$$

где λ — коэффициент газодинамического сопротивления слоя; H — высота слоя шихты, м; ε — порозность слоя, м³/м³; P, P_o — давление газа при реальных и нормальных условиях соответственно, Па; T, T_o — температура газа при реальных и нормальных условиях соответственно, К; ρ_{zo} — плотность газа при нормальных условиях, кг/м³; W_o — скорость движения газа в печи (при $T = 273$ К), м/с; d — эквивалентный диаметр кусков шихты, м.

Расчет основных характеристик шихтовых материалов производили по известным эмпирическим соотношениям. Уравнение Эргона было представлено в виде двух составляющих $\Delta P_{ш}$ и $\Delta P_{п}$, отражающих соответственно влияния свойств загружаемой шихты и параметров работы печи:

$$\Delta P = H \Delta P_{ш} \Delta P_{п}. \quad (7.2)$$

Первую составляющую, названную газодинамическим сопротивлением шихты, вычисляли по уравнению:

$$\Delta P_{ш} = \lambda \frac{(1-\varepsilon)}{d \varepsilon^3}. \quad (7.3)$$

Вторую составляющую, характеризующую влияние рабочих

параметров на перепад давления, рассчитывали по следующему соотношению:

$$\Delta P_{\Pi} = \frac{P_o T \rho_{zo} W_o^2}{P T_o 2}. \quad (7.4)$$

При расчете порозности слоя и газодинамического сопротивления в верхней зоне доменной печи принимали, что слой кокса и агломерата не перемешиваются между собой. Учитывали, что перепад давления в верхней зоне печи зависит от порозности слоя шихты, которая при послойной укладке железорудных материалов определяется не только их гранулометрическим составом и составом кокса, но и содержанием окатышей в рудной части шихты.

Зависимость газодинамического сопротивления от содержания окатышей в шихте при работе доменной печи на коксе различной крупности приведена на рис. 7.1, из которого видно, что при увеличении содержания окатышей в шихте от 0 до 40% (при послойной загрузке) газодинамическое сопротивление слоя шихты снижается с 7000 до 5500 Па (при коксе крупностью 40–80 мм).

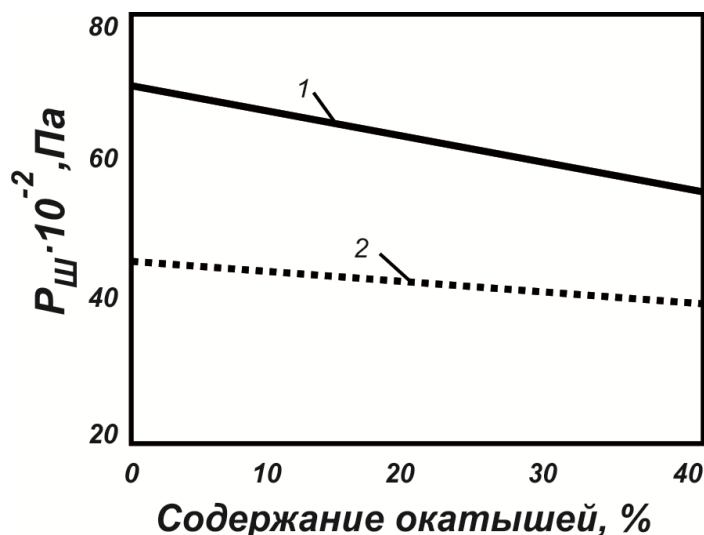


Рис. 7.1. Зависимость газодинамического сопротивления от содержания окатышей в доменной шихте:
1 – кокс крупность 25–40 мм; 2 – кокс крупности 40–80 мм

При режиме загрузки, допускающем перемешивание агломерата и окатышей, влияние содержания окатышей на газодинамическое сопротивление неоднозначно и определяется содержанием фракций 5–0 мм в агломерате. При ее содержании менее 50% снижение содержания окатышей с 30 до 20% практически не влияет на газодинамическое сопротивление. И только при увеличении содержания этой фракции в агломерате более 60% снижение содержания окатышей в шихте приводит к росту газодинамического сопротивления.

Таким образом, для плавок с пониженным содержанием окатышей в доменной шихте наиболее перспективным оказывается магнезиальный агломерат, который в меньшей степени, чем обычный, разрушается при восстановлении. Из результатов опытов по определению прочности при восстановлении промышленных агломератов ВГОКа следует, что содержание фракции 5–0 мм в обычном агломерате достигает 80%, а в магнезиальном снижается до 60%. Следовательно, при использовании магнезиального агломерата существенно увеличения газодинамического сопротивления при переходе на содержание окатышей в шихте с 30 до 20% ожидать не следует.

Ниже рассмотрены особенности технологии доменных плавок на шихте из магнезиальных агломератов и пониженным содержанием в ней окатышей.

Переход на плавку магнезиального агломерата сопровождается резким снижением вязкости шлаков и увеличением отношения MgO/Al_2O_3 в первичном шлаке с 0,7 до 1,2 и с 0,6 до 0,9 в конечном (см. табл. 7.4). Согласно данным [48], это приводит к росту обессеривающей способности шлаков и исключает необходимость поддерживать высокую основность шлака по отношению $CaO/SiO_2 = 1,1$.

Жидкотекучие магнезиальные шлаки, помимо повышенной обессеривающей способности, обладают хорошей теплопроводностью и интенсивнее нагревают жидкий чугун, т.е. при работе с магнезиальным агломератом появляется возможность снижения содержания кремния в чугуне. При этом, несмотря на более низкую температуру шлака по сравнению с обычной плавкой (и соответственно

более низкую степень восстановления кремния), чугун разогревается до уровня, необходимого для его выпуска и транспортировки в сталеплавильный цех. Следовательно, отличия технологии плавки магнезиального агломерата от обычной технологии заключаются в пониженной основности шлака по отношению CaO/SiO_2 и пониженном содержании кремния в чугуне. В остальном плавка ведется согласно технологической инструкции «Производство чугуна» ТН 102–Д–78–2000.

С целью анализа влияния замены обычного агломерата ВГОКа на магнезиальный были выбраны три периода: первый — с содержанием в шихте 30% окатышей и немагнезиальным агломератом; второй — с содержанием в шихте 20% окатышей и магнезиальным агломератом; третий, где для экономического анализа сравнивались квартальные показатели.

Опытные плавки проводились на доменной печи (ДП) № 5, которая выплавляла передельный чугун. На остальных печах виды получаемого чугуна постоянно менялись. В качестве базовых были взяты усредненные показатели стабильной работы ДП № 5 за 1 кв. 2003 г. Для выбора опытных периодов была проанализирована динамика изменения расхода кокса, начиная с 21 декабря 2003 г. и до окончания 1 квартала на ДП № 5, выплавляющей передельный чугун, и для контроля — на ДП № 4, выплавляющей ванадиевый чугун. В результате было установлено, что с 22.12.2003 и по 22.02.2004 расход кокса находился на стабильно низком уровне и для ДП № 5 и 4 составлял соответственно 435 и 420 кг/чугуна. При этом производительность обеих печей составляла 3 тыс. т/сут и стабильно сохранялась на высоком для своего объема уровне. В связи с этим в качестве опытного был выбран период с 12.01.2004 по 31.04.2004, когда из-за ремонтных работ на Лебяжинской аглофабрике выпуск агломерата был уменьшен, и доменная шихта содержала 70% магнезиального агломерата ВГОКа и 30% окатышей Михайловского и Костомукшского ГОКов.

Второй опытный период был подразделен на два равноценных

периода: первый подпериод с 21.12.2003 по 11.01.2004; второй подпериод с 01.02.2004 по 22.02.2004. В обоих подпериодах второго периода шихта стабильно содержала 80% магнезиального агломерата ВГОКа и 20% окатышей.

Рассмотрим результаты работы ДП № 5 в первый опытный период и сравним их с результатами базового периода (1 кв. 2003 г.), когда печь работала стабильно и на ней были достигнуты высокие показатели как по производительности, так и по расходу кокса. Основные технологические показатели работы ДП № 5 в первый опытный период приведены в табл. 7.5. Шихта опытного периода состояла: из магнезиального агломерата ВГОКа (71,2%), агломерата Качканарского ГОКа (КГОКа) (0,4%), окатышей МГОКа (22,2%), окатышей Костомукшского ГОКа (Кост ГОКа) (6,2%).

Шихта базового периода включала в себя: обычный агломерат ВГОКа (64,9%); агломерат КГОКа (4,5%); окатыши МГОКа (30,3%); окатыши КГОКа (0,3%). Суммарное содержание окатышей в обоих периодах было близким к 30%.

Установлено, что при использовании магнезиальных агломератов содержание MgO в шлаке увеличилось с 7,6% в базовом до 10,8% в опытном периоде. Добавка MgO позволила снизить отношение CaO/SiO_2 в конечных шлаках с 1,06 (базовый период) до 1,01 (опытный период) за счет сокращения расхода известняка с 55 до 32 кг/т чугуна. При этом полная основность шлака $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ в опытном периоде несколько увеличилась: с 1,25 до 1,31.

Качество кокса, параметры дутья и колошникового газа в опытный и базовый периоды были близки между собой, а расход природного газа был ниже базового на 3 м³/т чугуна. В связи с этим приведение показателей не производилось, а за основу для сравнения были взяты фактические расходы кокса и рудных компонентов.

Несмотря на повышение мелочи в рудной сыпи за счет большего количества менее прочного агломерата ВГОКа, в опытном периоде суммарный расход топлива снизился на 10 кг/т чугуна, а расход кокса составил 439 кг/т чугуна.

Таблица 7.5

Технологические показатели работы ДП № 5

Показатель	Периоды				
	базовый (1 кв. 2003 г.)	первый опытный (12.01.04 – 31.01.04 гг.)	первый подпериод второго опытного (22.12.03 – 11.01.04 гг.)	второй подпериод второго опытного (01.02.04 – 22.02.04 гг.)	1 кв. 2004 г.
Производительность, т/сут	3091	3064	3032	3046	2986
Удельный расход:					
скипового кокса, кг/т	446	439	443	439	453
природного газа, м ³ /т	122	119	120	12,1	119
известняка, кг/т	55	32	16	7	30
железа, кг/т	996,5	996,3	996,3	–	996,5
рудной части шихты, кг/т	1699	1625	1652	1645	1705
в том числе (кг/т):					
агломерата КГОКа	77	7	0	26	24
окатышей КГОКа	5	0	0	0	19
агломерата ВГОКа	1101	1157	1323	1291	1285
окатышей МГОКа	515	361	329	234	268
окатышей Кост ГОКа	0	100	0	94	109
Содержание, %:					
железа в шихте	57,52	57,75	56,93	56,98	57,19
фракций 5–0 мм	6,83	7,37	7,96	7,74	7,31
Дутье:					
расход, м ³ /мин	2539	2833	2684	2705	2670
давление, атм.	2,74	2,72	2,70	2,71	2,68
температура, °С	1199	1217	1203	1219	1211
влажность, г/м ³	23,9	22,0	18,0	18,0	20,3
содержание О ₂ , %	28,64	28,90	30,34	31,19	30,54
Простои, % от номи- нального времени	0,93	0,19	0,38	1,61	0,55
Тихие ходы, % от но- минального времени	0,02	0,22	0	0,11	0,08
Содержание в коксе, %:					
золы	11,9	12,2	12,2	12,1	12,1
серы	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48

Окончание таблицы 7.5

Показатель	Периоды				
	базовый (1 кв. 2003 г.)	первый опытный (12.01.04 – 31.01.04 гг.)	первый подпериод второго опытного (22.12.03 – 11.01.04 гг.)	второй подпериод второго опытного (01.02.04 – 22.02.04 гг.)	1 кв. 2004 г.
Химический состав чугуна, %					
Si	0,60	0,59	0,53	0,55	0,57
Mn	0,36	0,50	0,60	0,54	0,54
S	0,022	0,022	0,022	0,024	0,023
Химический состав шлака, %:					
SiO ₂	37,8	36,7	36,4	36,3	36,4
Al ₂ O ₃	13,1	12,9	13,35	13,7	13,5
CaO	39,5	37,15	36,5	36,5	37,0
MgO	7,6	10,8	11,4	10,7	10,9
S	0,76	0,68	0,69	0,71	0,71
TiO ₂	1,65	1,43	1,52	1,8	1,66
V ₂ O ₅	0	0	0	0	0
FeO	0,56	0,57	0,57	0,72	0,64
MnO	0,38	0,51	0,63	0,78	0,55
Основность шлака, CaO/SiO ₂	1,08	1,01	1,01	1,02	1,02
Основность шлака пол- ная (CaO + MgO)/SiO ₂	1,25	1,31	1,31	1,31	1,32

На экономию кокса повлияли следующие факторы [167]:

- сокращение расхода сырого известняка на 23,3 кг/т чугуна согласно технологической инструкции ТН 102–Д–78–2000 обеспечивает экономию кокса, равную 0,92% или 4 кг/т чугуна;

- вязкость конечного шлака, которая согласно проведенным расчетам в опытном периоде при температуре 1450°C составила 4,52 пуаза, а в базовом — 4,95 пуаза, что позволило снизить содержание кремния в чугуне на 0,01% и обеспечить экономию кокса, равную 0,4 кг/т чугуна;

- увеличение содержания оксида магния в шлаке с 7,6 до 10,8% позволило сократить температурный интервал вязкопластичного

состояния шихты со 155 (базовый период) до 89 °С (опытный период), что согласно данным [169] уменьшает газодинамическое сопротивление слоя шихты и за счет более эффективного использования восстановительного потенциала газа снижает удельный расход кокса в пределах от 5 до 15 кг/т чугуна.

Снижение вязкости конечных шлаков позволило сократить потери чугуна со шлаком в виде корольков. Об этом свидетельствует сокращение расхода рудных компонентов и некоторое уменьшение удельного расхода железа (см. табл. 7.5). Отличительной особенностью состава чугуна опытного периода явилось повышенное содержание в нем марганца, который переходил в металл из сидеритовой руды. Производительность печи в опытный период понизилась на 0,9% из-за вывода прочного качканарского агломерата и повышения содержания мелочи в шихте на 0,54%.

Таким образом, установлено, что замена обычного агломерата ВГОКа на магнезиальный без снижения содержания окатышей в шихте позволяет: сократить расход кокса на 8–10 кг/т чугуна; снизить расход сырого известняка на 23 кг/т чугуна и основность шлака (CaO/SiO_2) с 1,06 до 1,01; повысить содержание марганца в чугуне на 0,14%, доведя его значение до 0,50%.

Улучшение свойств магнезиального агломерата дает основание для повышения его расхода и вывода из шихты более дорогих по стоимости окатышей.

Второй опытный период с использованием в шихте 20% окатышей, как уже отмечалось, был разбит на два подпериода с целью проверки воспроизводимости полученных результатов (см. табл. 7.5).

В первый подпериод железорудная часть шихты состояла из магнезиального агломерата ВГОКа (80%) и окатышей МГОКа (20%). Вывод из шихты 10% богатых по железу прочных окатышей сопровождался увеличением количества мелочи 5–0 мм с 6,83 (базовый период) до 7,96% (первый подпериод) и снижением общего содержания железа в шихте с 57,52 до 56,93%. Поскольку уменьшение содержания железа в шихте сказывается, прежде всего, на производи-

тельности печи, то она понизилась на 1,9% или 59 т/сут. Расчет по коэффициентам приведения согласно ТН 10.2–0–78–2000 с учетом изменения содержания железа и мелочи в шихте позволил получить близкую величину по снижению производительности, равную 55 кг/сут.

Несмотря на более низкое содержание железа и высокое содержание мелочи 5–0 мм в шихте, расход кокса не увеличился, а даже сократился на 4,6 кг/т чугуна при уменьшении потребления природного газа. Причины экономии расхода кокса те же, что и в первом опытном периоде: снижение расхода сырого известняка с 55 до 26 кг/т чугуна (т.е. на 39 кг/т чугуна); снижение содержания кремния в чугуне с 0,60 до 0,53%; снижение вязкости шлака при температуре 1400 °С с 4,95 до 4,43 пуаза и сокращение температурного интервала вязкопластичного состояния шихты до 84 °С.

Через полмесяца после прекращения плавов на шихте с 20% окатышей в первом подпериоде они возобновились с 01.02.2004. Во втором подпериоде при нормальной работе воздуходувной машины полученные ранее результаты практически воспроизвелись (см. табл. 7.5): расход кокса снизился по сравнению с базовым периодом на 7 кг/т чугуна; расход известняка снизился на 48 кг/т чугуна; понизилось содержание кремния в чугуне на 0,05%; содержание марганца в чугуне повысилось на 0,18%; производительность печи понизилась на 45 т/сут.

Следует отметить, что экономию кокса при незначительном снижении производительности печи (1,5%), при замене части более прочных и богатых по железу окатышей МГОКа на агломерат ВГОКа удалось получить за счет повышения металлургических свойств магнезиального агломерата: оптимального соотношения $MgO/Al_2O_3 = 1,0 - 1,1$ и более высокой прочности при восстановлении.

Таким образом, проведенный комплекс опытно-промышленных работ показал, что технология доменных плавов магнезиального агломерата ВГОКа в смеси с 20% окатышей МГОКа практически

не уступает по эффективности плавке на шихте с 30% окатышей и обычным агломератом.

С целью выявления тенденции изменения технико-экономических показателей доменного процесса при вводе в шихту магнезиального агломерата был выполнен анализ работы ДП № 5 в течение длительного периода (1 кв. 2004 г.). Общее содержание окатышей в шихте составляло 23,2%, а агломерата — 76,8%.

В табл. 7.5 приведены технологические показатели работы ДП № 5 за 1 кв. 2004 г. в сравнении с базовым 1 кв. 2003 г. Как и ожидалось, вывод части богатых по железу прочных окатышей привел к снижению содержания железа в шихте с 57,52% (базовый период) до 57,19% и повышению содержания мелочи 5–0 мм с 6,83 до 7,31%.

Как и в рассмотренных ранее опытных периодах, ввод магнезиального агломерата обеспечил: снижение расхода сырого известняка с 55 до 30 кг/т чугуна за счет уменьшения основности CaO/SiO_2 с 1,06 до 1,02 и вывода части кислых окатышей; снижение содержания кремния в чугуне с 0,60 до 0,57% за счет интенсификации теплообмена между жидкоподвижным магнезиальным шлаком (10,9% MgO) и чугуном. Выявить, как в опытных периодах, экономию кокса и рудных компонентов не удалось из-за нестабильной работы печи. Несмотря на плохое качество кокса и неудовлетворительную работу воздуходувной машины, повышение приведенного расхода кокса с учетом сокращения потребления природного газа составило 4,6 кг/т чугуна. В случае использования обычного агломерата эта величина достигла бы 10–15 кг/т чугуна.

Анализ длительного периода работы ДП № 5 с повышенным содержанием магнезиального агломерата в течение 1 кв. 2004 г. позволил установить технологическую возможность работы ДП № 5 на шихте, состоящей из 75–80% магнезиального агломерата ВГОКа и 20–25% окатышей. Несмотря на периоды снижения качества кокса и давления горячего дутья, заметного ухудшения технологических показателей по сравнению с 1 кв. 2003 г. (30% в шихте окатышей

МГОКа и 70% обычного агломерата), когда оборудование работало достаточно стабильно, а кокс имел удовлетворительное качество, не отмечено. Производительность печи снизилась не более чем на 2%, расход кокса увеличился на 7 кг/т чугуна, а расход железа и рудных компонентов не изменился.

7.3. Разработка технологии углеродотермической металлизации бакальских сидеритовых руд

В 2003 г., как уже отмечалось ранее, в ОАО «Бакальское рудоправление» была внедрена технология обжигмагнитного обогащения [165]. Технология предусматривала обжиг сидеритовой руды при 1100 °С в окислительной среде, магнетизацию рудного тела за счет твердофазного образования магнезиоферритов и маггемита и сухую магнитную сепарацию обожженного продукта крупностью 60–0 мм. Содержание железа в концентрате обожженной сидеритовой руды (КОСР) повысилось до 48–50 против 30–32 % в руде в результате выделения диоксида углерода и отделения кремнеземосодержащих минералов. Однако оксид MgO оставался в рудном теле, и его концентрация увеличилась от 8–9 до 12–14%. С учетом относительно низкого содержания железа и высокого оксида MgO возможность использовать КОСР ограничена из-за повышения вязкости доменных шлаков при плавке магнезиального агломерата [167]. В результате добыча сидеритовых руд не превышает 1,5 млн. т в год.

Поэтому необходимо было решить задачу получения концентрата с максимально возможным содержанием железа и минимальным MgO. Наиболее радикальный способ — металлизация сидеритовой руды с частичной коагуляцией железа. Поскольку MgO не растворяется в металле, то при коагуляции частично оплавленных зерен металлического железа оксид MgO и его соединения отделяются от металлического железа и могут быть разделены при измельчении

и магнитной сепарации. Для реализации этой технологии необходимы следующие условия [170]:

- наличие твердого углеродистого восстановителя, дающего возможность повысить температуру обжига до 1200–1250 °С, когда поверхность металлических зерен насыщается углеродом и подплавляется, способствуя коагуляции и отделению железа от оксида MgO;
- сидеритовая руда должна нагреваться до температуры начала коагуляции железа (1200–1250 °С) без оплавления, иначе газопроницаемость кусочков руды уменьшается и восстановление станет невозможным.

Опыт работы Бакальского рудоуправления показал, что поднять температуру обжига без развития процесса оплавления можно путем предварительного обогащения, отделяя кремнеземистые сланцы от сидероплезита. Работа промышленного тяжелосреднего сепарата была обусловлена достаточно низкими показателями обогащения из-за небольшой разности плотностей сидероплезита с большой массовой долей оксида магния и пустой породы. В связи с этим был выбран сухой метод обогащения кусковой немагнитной сидеритовой руды путем рентгенорадиометрической сепарации (РРС). Этот метод не требует использования дефицитной воды и складирования мокрых хвостов. В табл. 7.6 приведены показатели обогащения немагнитной сидеритовой руды шахтной добычи фракции 300–20 мм. Мелочь 20–0 мм обогащалась отдельно в полях высокой напряженности на сепараторе фирмы «Магнис». В принципе, мелочь может быть обогащена на магнитных сепараторах с полями высокой напряженности 0,8–0,9 мА/м. Из данных табл. 7.6 следует, что содержание железа в концентрате РРС увеличилось по сравнению с исходной рудой шахтной добычи на 6,6% и достигло 33,3%. При этом, как и ожидалось, в хвосты перешли кремнеземистые минералы и свободный доломит, а основная часть оксида MgO находилась в концентрате вместе с железом. Полученный концентрат РРС со сравнительно низким содержанием кремнезема (3,3–3,4%) вполне пригоден для восстановления при 1200–1250 °С и не подвержен оплавлению.

Таблица 7.6

**Показатели обогащения сидеритовой руды
шахтной добычи методом РРС**

Продукты	Показатели обогащения							
	Вы- ход, %	Круп- ность, мм	Извле- чение, %	Содержание, мас. %				
				Fe _{общ}	FeO	MgO	SiO ₂	ПМПП
Концен- трат	46,1	300–20	56,4	33,3	42,9	10,1	3,3	34,1
Хвосты	14,0	300–20	4,6	8,9	4,7	13,2	10,6	35,9
Мелочь	39,9	20–0	39,1	26,7	34,3	10,0	7,3	32,5
Исходная руда	100,0	300–0	100,0	27,2	35,1	10,5	5,9	33,6

На рис. 7.2, 7.3 и в табл. 7.7 приведены результаты лабораторных опытов по восстановлению кускового концентрата РРС крупностью 10–3 мм. В табл. 7.7 показан химический состав сидеритовой руды, восстановленной коксом при 1200 °С и водородом при 1000 °С.

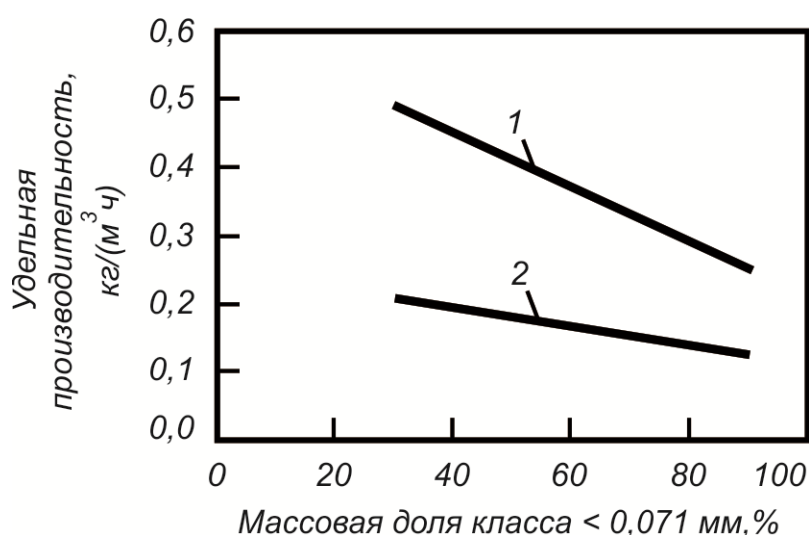


Рис. 7.2. Зависимость удельной производительности шаровой мельницы от крупности продукта измельчения:

1 – естюненская магнетитовая руда; 2 – металлизированный продукт

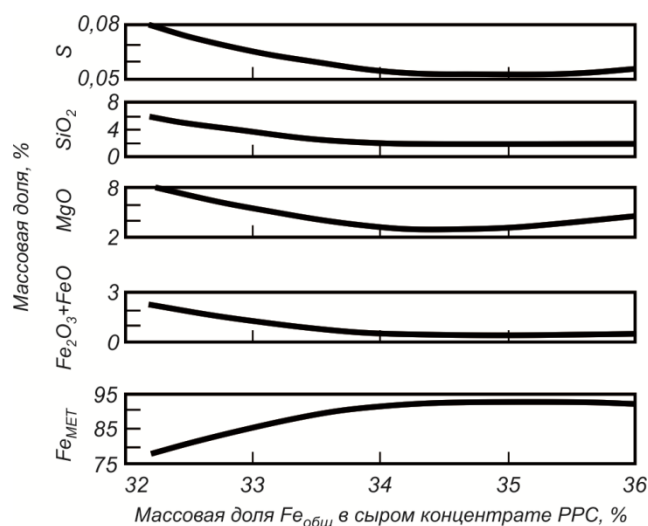


Рис. 7.3. Изменение химического состава объединенного концентрата магнитной сепарации и корольков при разных содержаниях железа в сыром концентрате РРС, восстановленном тощим углем при 1250 °С

Очевидно, что в обоих случаях происходит активная металлизация железа и повышается его содержание до 67–73% в результате удаления диоксида углерода и кислорода, связанного с железом. В лабораторных образцах после ручного отмагничивания оксид магния оставался в восстановленном продукте. Для его перевода в хвосты измельчали металлизированный продукт в шаровой мельнице. На рис. 7.2 показано сравнение производительности шаровой мельницы при получении концентрата заданной крупности. Несмотря на практически полную металлизацию, восстановленная сидеритовая руда измельчалась до крупности $< 0,071$ мм при производительности мельницы 0,12 т/(м³ ч) в два раза быстрее — 0,25 т/(м³ ч). Измельчение, несмотря на металлизацию, возможно, так как большая часть металлического железа представлена пористой губкой со сравнительно невысокой твердостью. На рис. 7.3 показано качество магнитного продукта после его выделения из размолотого металлизированного материала крупностью 90% класса $< 0,071$ мм на магнитном анализаторе при напряженности магнитного поля 0,08 кА/м.

Эксперименты показали, что в случае металлизации исходной сидеритовой руды с содержанием железа 33–34% массовая доля

металлического железа в магнитном продукте увеличилась от 65–79 до 90%. При этом большая часть MgO переходит в немагнитную часть, а в магнитной остается около 4%. Следовательно, при тонком измельчении удастся отделить металлические включения от минералов пустой породы магнезиально-кремнеземистого состава.

Таким образом, установлено, что с помощью углеродотермического восстановления и последующей магнитной сепарации возможно из бедных сидероплезитовых руд выделить металлизированный концентрат, по качеству мало отличающийся от оскольских металлизированных окатышей. В частности, содержание металлического железа в обоих случаях достигло 90–92%, а кремнезема снизилось до 2,0–2,5%. Повышенное содержание оксида MgO в концентрате металлизированной сидеритовой руды не оказывает отрицательного влияния на электроплавку, так как в ванну обычно добавляют магнезит для сохранения хромомагнезиальных огнеупоров.

Полученные данные послужили основой для проведения полупромышленных испытаний. Восстановление проводили во вращающейся печи Медногорского медносерного комбината (ММСК, Оренбургская область). Печь имела длину 16 м и диаметр 2 м. Данные о химическом составе и некоторых физических свойствах сидеритовой руды приведены в табл. 7.8. Содержание железа в используемых для опытов партиях проб составляет 33,2–33,8% и практически не отличается от концентрата РРС руды шахтной добычи (см. табл. 7.6).

Следовательно, поставленная руда соответствует предлагаемой технологической схеме производства металлизированной сидеритовой руды на Бакальском рудоуправлении и является представительной по химическому составу для опытно-промышленных испытаний. Крупность сидеритовой руды составляет 50–10 мм, основной класс представлен фракцией 40–20 мм, массовая доля которой равна 66%. В лабораторных опытах восстанавливали более мелкую руду, крупность которой не превышала 30 мм.

В промышленных условиях реализовать мелкое дробление сидеритовой руды до крупности, оптимальной для восстановления

5–2 мм, будет затруднительно из–за большого выхода мелочи, требующей строительство дорогостоящей схемы обогащения. Поэтому результаты, полученные при испытании руды крупностью 50–10 мм, более приемлемы для дальнейшего проектирования.

Таблица 7.8

***Некоторые физико-химические свойства
кусковой сидеритовой руды***

Показатель	Номер партии проб			
	1	2	3	4
Химический состав, мас. %				
Fe _{общ}	33,8	33,8	33,2	28,3
SiO ₂	4,4	4,4	6,1	10,2
CaO	2,0	2,0	2,0	2,9
Al ₂ O ₃	1,2	1,2	1,2	5,5
MgO	8,8	8,8	8,1	3,6
S	0,106	0,106	0,186	0,140
ПМПП	–	–	33,7	33,7
Содержание, % класса, мм				
50–40	15,0	15,0	18,0	–
40–20	65,7	65,7	66,5	–
20–10	16,4	16,4	15,0	–
10–5	2,0	2,0	0,5	–
5–0	0,9	0,9	0,0	–
Насыпная плотность, т/м ³	1,9	1,9	–	–
Влажность, %	0,4	0,4	0,2	–

В качестве основного твердого восстановителя применяли антрацитовый отсев, образующийся при подготовке угля для шахтных плавильных печей ММСК. Он содержал 21,8% золы, 11,8% летучих, 1,8% S, 64,6% C_{ТВ}, 5,0% влаги. Его плотность составляла 0,8 т/м³. Основная масса отсевов антрацита была крупностью < 5 мм и, несмотря на большую зольность, имела достаточно высокую реакционную способность. В опытный период были определены оптимальные

параметры режима восстановительного обжига: температура в реакционной зоне — 1220–1225 °С; температура отходящих газов — 580–650 °С; содержание кислорода и диоксида углерода в отходящих газах соответственно — 8–12 и 4–6%; расход антрацитового отсева — 0,90–0,92 т/т сидеритовой руды.

Высокий расход твердого топлива был связан с отсутствием выносной топки, что не позволяло организовать сжигание природного газа с получением безокислительных продуктов. Поэтому для создания восстановительной атмосферы приходилось увеличивать расход угля до 700–900 кг/т. Даже в этом случае степень металлизации не превышала 75%. Несмотря на полученные параметры процесса восстановления, было произведено около 100 т металлизированного продукта из сидеритовой руды, по качеству соответствующего концентрату РРС. Продукт был загрязнен непрореагировавшим углем и золой и содержал следующие основные элементы, мас. %: 40 Fe_{общ}; 30 Fe_{мет}; 10 FeO; 3–6 C_{тв}; 6–8 CaO; 10–14 MgO; 15–16 SiO₂; 5–7 Al₂O₃; 1,5–1,6 MgO; 0,5–0,8 S_{общ}.

Отсутствие в металлизированном продукте видимых признаков оплавления при температуре в печи 1200–1250 °С связано с достаточно высоким содержанием оксида MgO, определяющим тугоплавкость оксидной фазы. Отделить металлическое железо от немагнитных включений пустой породы можно методами магнитной сепарации.

Таким образом, на основе анализа различных вариантов получения металлизированного продукта, а также результатов лабораторных и промышленных испытаний по восстановлению сидеритовой руды выбран наиболее перспективный и относительно дешевый проект углеродотермического восстановления. Он может быть реализован в течение ближайших нескольких лет и позволит без предварительного производства окисленных окатышей и строительства дорогостоящих плавильных агрегатов после соответствующей модернизации горно-обоганительного комплекса Бакальского рудоправления перерабатывать 2,5 млн. т в год сидеритовой руды шахтной добычи и производить около 0,5 млн. т губчатого железа.

7.4. Разработка технологии обогащения металлизированной сидеритовой руды с получением концентрата для выплавки электростали

Восстановление концентрата сидеритовой руды, полученного методом рентгенорадиометрической сепарации, как продуктами паровой конверсии природного газа (водородом), так и коксиком позволяет достигнуть степени металлизации, близкой к 100%. Однако в восстановленном материале остается много пустой породы (включая непрореагировавший уголь и золу), снижающей эффективность сталеплавильных процессов. Немагнитная в исходном состоянии сидеритовая руда в ходе восстановительного обжига приобретает магнитные свойства вследствие перехода основной массы железа из карбонатов в металлическую форму [171]. Это позволяет известными методами магнитной сепарации в полях обычной напряженности (64–80 кА/м) отделять металлическую фазу от оксидов пустой породы и невосстановленного железа. При удалении из металлизированного сидеритового сырья большей части пустой породы ценность его значительно повысится.

Восстановленная сидеритовая руда имела следующий состав, мас. %: 42,0 Fe_{общ}; 30,7 Fe_{мет}; 9,7 FeO; 5,2 Fe₂O₃; 6,0 C_{тв}; 6,4 C_{общ}; 7,8 CaO; 11,6 MgO; 15,0 SiO₂; 6,0 Al₂O₃; 1,6 MnO; 0,6 S_{общ}. Степень металлизации составляла 73,0%.

Сухая магнитная сепарация (СМС) осуществлялась на сепараторах ОАО «Уралмеханобр» типа ПБС–90/25 и ПБС–63/50 с напряженностью магнитного поля 120 кА/м. Число оборотов изменялось у барабана первого типа от 78 до 21 мин^{–1}, а у барабана второго типа — от 80 до 26 мин^{–1}. Доводки промежуточного класса 6–3 мм проводили на магнитном сепараторе центробежного типа ПБСЦ–63/50 (число оборотов барабана — 96 мин^{–1}, напряженность магнитного поля — 120 кА/м).

Основная задача СМС состояла в выделении остаточного угля, неизрасходованного в процессе восстановительного обжига, и в пере-

воде части пустой породы в хвосты обогащения. При этом потери железа с отвальными хвостами должны быть минимальными.

С этой целью исходную руду подвергали сухой магнитной сепарации на сепараторе ПБС–90/25 в два приема (с перечисткой немагнитного продукта) для наиболее эффективного перевода магнитной составляющей в магнитные продукты. Оптимальные показатели СМС получены при 78 мин^{-1} барабана первого приема и 21 мин^{-1} второго (перечистка немагнитного продукта первого приема). Упрощенная схема СМС приведена на рис. 7.4.

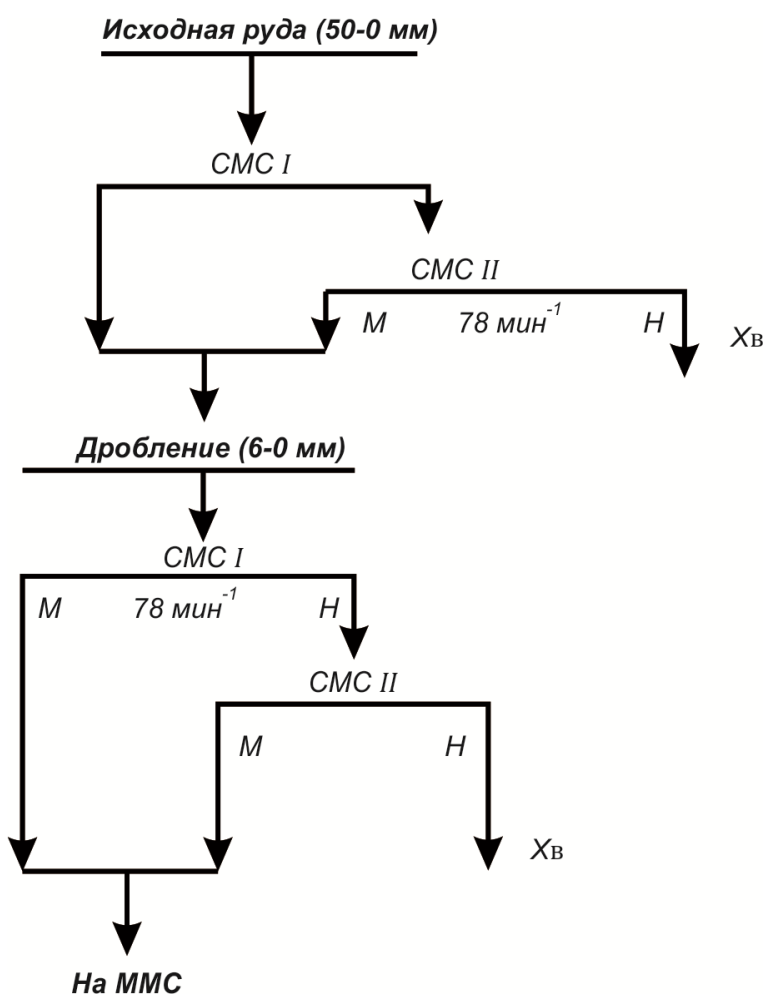


Рис. 7.4. Упрощенная схема сухой магнитной сепарации:
СМС – сухая магнитная сепарация; М – магнитный продукт;
Н – немагнитный продукт; Хв – хвосты;
ММС – мокрая магнитная сепарация

Сепарация в исходной крупности 50–0 мм позволила выделить 44% хвостов со сравнительно низким содержанием железа и увеличить массовую долю общего железа с 33,2% в исходной металлизированной руде до 53,6% в суммарном концентрате и соответственно металлическое железо с 23,1 до 38,7%. Химический состав продуктов СМС в крупности 50–0 и 6–0 мм приведен в табл. 7.9.

Таблица 7.9

Химический состав суммарных концентратов и хвостов СМС в различных крупностях

Продукты обогащения	Содержание, мас. %							
	Fe _{общ}	Fe _{мет}	FeO	MgO	CaO	SiO ₂	C _{общ}	Al ₂ O ₃
Концентрат суммарный крупности 50–0 мм	53,62	38,73	10,26	11,30	4,80	13,20	0,47	3,70
Концентрат суммарный крупности 6–0 мм	58,40	43,61	9,61	11,54	4,60	10,49	0,17	3,50
Хвосты крупности 50–0 мм	7,57	3,46	5,28	1,64	5,30	7,67	68,00	3,60
Хвосты крупности 6–0 мм	9,14	3,50	6,58	2,76	5,60	11,02	59,40	3,60
Исходная руда	33,25	23,12	8,06	7,05	5,00	10,76	30,34	3,80

Из представленных данных следует, что схема СМС дает возможность практически полностью перевести оставшийся уголь в хвосты (извлечение 99,1–99,9%) как в исходной крупности, так и после измельчения до 6–0 мм. Дробление металлизированной сидеритовой руды до крупности 6–0 мм позволяет сосредоточить 50–52% кремнезема и глинозема в отвальных хвостах. В то же время сепарация в исходной крупности 50–0 мм позволяет перевести в хвосты не более

30% компонентов пустой породы. Оксид MgO входит в конгломераты с железом в крупности как 50–0 мм, так и 6–0 мм. Поэтому он переходит в магнитную фракцию, а его содержание в хвостах составляет 1,2–2,8%.

Таким образом, установлено, что для очистки от остатков угля СМС можно проводить в исходной крупности металлизированной сидеритовой руды 50–0 мм. В этом случае концентрат будет содержать 53–54% $\text{Fe}_{\text{общ}}$, около 40% $\text{Fe}_{\text{мет}}$, 13–14% SiO_2 и 4–5% CaO . В случае плавки концентрата СМС без последующего обогащения необходимость дробления перед СМС будет определяться требуемым составом шлака. Если полная основность шлака, равная единице, обеспечит обессеривание металла и непрерывное скачивание шлака, то необходимости в дроблении нет.

Повышение основности требует добавок извести, количество которой пропорционально доле оставшегося кремнезема. Поэтому для таких плавки, а также для дальнейшей мокрой магнитной сепарации (ММС) целесообразно переводить больше кислой пустой породы в хвосты обогащения. Концентрат СМС дробленной руды содержал 58–59% $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и 43–44% $\text{Fe}_{\text{мет}}$. Учитывая, что основной задачей ММС концентрата СМС является обогащение по железу за счет выделения оксидов MgO , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 и S в хвосты, для дальнейшей переработки на непрерывно действующей установке мокрого обогащения использовали концентрат СМС крупностью 6–0 мм. Мокрую магнитную сепарацию осуществляли на сепараторах ПБМ–13/38 противоточного типа с напряженностью магнитного поля 80 кА/м. В процессе обогащения отбирали исходное питание, магнитные и немагнитные продукты, сливы мельниц и спирального классификатора. В продуктах обогащения определяли содержание $\text{Fe}_{\text{общ}}$, $\text{Fe}_{\text{мет}}$, FeO , MgO , SiO_2 , $\text{C}_{\text{общ}}$, S , P , CaO , Al_2O_3 .

Технологическая схема ММС предусматривала:

- измельчение объединенного промпродукта в шаровой мельнице I стадии измельчения с дальнейшим грохочением слива мельницы по классам 6–3 и 3–0 мм;

- мокрую магнитную сепарацию I класса 3–0 мм с выделением отвальных хвостов 1 и магнитного продукта 1;
- классификацию магнитного продукта 1 в спиральном классификаторе по классу 0,071 мм с получением песков и слива;
- мокрую магнитную сепарацию II класса 0,071–0 мм с получением готового железного концентрата и отвальных хвостов;
- измельчение песков классификатора в шаровой мельнице II стадии измельчения до крупности 1,0–0 мм;
- мокрую магнитную сепарацию III слива мельницы II стадии измельчения с получением железного концентрата и отвальных хвостов.

Результаты мокрого магнитного обогащения представлены в табл. 7.10. Из анализа приведенных результатов следует, что в сравнительно небольшой шаровой мельнице полностью измельчить весь металлизированный продукт до требуемой крупности (0,071–0 мм) не удастся. Поэтому был выделен концентрат 1 (проба 21) крупностью 3–0 мм на I стадии измельчения и концентрат 2 крупностью 1–0 мм (проба 23) на II стадии. Суммарный зернистый концентрат представлял собой смесь мелких корольков, содержащих 88,3% $Fe_{\text{общ}}$ и 76,83 $Fe_{\text{мет}}$, и расплюснутых металлообразований с зажатыми шлаковыми включениями. Крупнозернистый концентрат (3–0 мм) содержал 76,4 $Fe_{\text{общ}}$, 67,5 $Fe_{\text{мет}}$ и был беднее корольков из-за невыделившихся шлаковых включений. Об их присутствии свидетельствует более высокое содержание кремнезема ($SiO_2^{3-0} = 7,06\%$; $SiO_2^{1-0} = 2,62\%$) и оксида магния ($MgO^{3-0} = 6,05\%$; $MgO^{1-0} = 3,86\%$).

Продукт крупностью 3–0 мм после сброса хвостов I стадии ММС был классифицирован на сетке 0,071 мм и подвергнут сепарции II стадии. Мелкий концентрат (проба 27) фракции менее 0,071 мм представлял собой губчатое железо с примесями элементов пустой породы. Содержание общего и металлического железа в мелком концентрате практически не отличается при обогащении мелкой и крупной проб. Согласно данным табл. 7.10 содержание $Fe_{\text{общ}}^{0,071-0} \approx 80\%$, $Fe_{\text{мет}} = 70\%$. Выход концентрата губчатого железа составляет 15%.

Таблица 7.10

**Результаты получения железных концентратов
различного качества и крупности**

Продукты обогащения	Выход от руды, %	Содержание, мас. %		Извлечение, мас. %	
		Fe _{общ}	Fe _{мет}	Fe _{общ}	Fe _{мет}
Грохочение по классу 3 мм					
Класс + 3 мм (21)	8,28	64,34	58,00	16,02	20,80
Класс 3–0 мм	40,65	57,19	40,66	69,82	71,49
Слив шаровой мельницы 1 стадии	48,93	58,40	43,61	85,94	92,28
Мокрая магнитная сепарация класса 3–0 мм					
Магнитный продукт (22)	28,37	71,55	58,00	61,05	71,17
Немагнитный продукт (23)	12,28	24,00	0,60	8,86	0,32
Надрешетный продукт кл. 3–0 мм	40,65	57,19	40,66	69,82	71,49
Классификация магнитного продукта (22) по классу 0,071 мм					
Пески классифика- ции, +0,071 мм (26)	8,75	84,66	73,11	22,28	27,67
Смесь классифика- ции, –0,071 мм (25)	19,62	65,70	51,66	38,77	43,50
Магнитный продукт (22)	28,37	71,55	58,00	61,05	71,17
Мокрая магнитная сепарация слива классификации (25)					
Магнитный продукт (27)	14,45	79,40	69,06	34,51	43,17
Немагнитный продукт (28)	5,17	27,40	1,50	4,26	0,34
Слив классифика- ции (25)	19,62	65,70	51,26	38,77	43,50
Мокрая магнитная сепарация песков классификации (26)					
Магнитный продукт (33)	8,32	88,30	76,83	22,10	27,65
Немагнитный продукт (34)	0,43	14,23	1,20	0,18	0,02
Пески (26)	8,75	84,66	73,11	22,28	27,67

Суммарные показатели обогащения концентрата ММС с исходным содержанием общего железа 58,4% и металлического 43,6% приведены в табл. 7.11, а химический состав продуктов — в табл. 7.12. Магнитные концентраты ММС классов 1–0 и 0,071–0 мм достаточно глубоко обогащены, и содержание общего железа в них достигает 83%, а металлического 72%. При этом содержание элементов пустой породы находится на уровне, обычном для металлизированных окатышей: 3,5% SiO_2 и 1,3% Al_2O_3 . Повышенное содержание MgO (4–6%) обусловлено природой исходного сидероплезита и не может быть существенно понижено. В то же время высокое содержание FeO в металлизированных концентратах ММС (4–10%) значительно выше ожидаемого по лабораторным опытам и обусловлено недостатками используемой вращающейся печи.

Надрешетный продукт крупностью 6–3 мм, который не подвергали ММС из-за невозможности его помола, по составу мало отличается от концентрата СМС и в условиях малой непрерывной установки не обогащается. В дальнейшем при переработке многотоннажной пробы на промышленной установке он будет измельчен, и его магнитная фракция будет мало отличаться от таковой для крупности 1–0 мм. Металлизированные концентраты ММС крупностью 1–0 и 0,071–0 мм подвергали брикетированию, так как их загрузка в электропечи в виде порошков может привести к интенсивному выбросу материала на электроды и в цеховое пространство.

Перед промышленными испытаниями технологию брикетирования отработывали в лабораторных условиях. Испытывали два вида связующих: лигносульфонат и негашеную известь. Лигносульфонат применяли как наиболее распространенную связку, существующую на огнеупорном производстве Магнитогорского металлургического комбината (ММК), где проводили наработку промышленной партии. Известь — наиболее перспективный вид связующего, так как заменяет флюс при электроплавках и легко усваивается расплавом. Концентрат для брикетирования по химическому и гранулометрическому составам соответствовал магнитному продукту крупностью 0,071–0 мм.

Таблица 7.11

Суммарные показатели обогащения концентрата ММС

Продукты обогащения	Выход, %	Содержание, мас. %		Извлечение, мас. %	
		Fe _{общ}	Fe _{мет}	Fe _{общ}	Fe _{мет}
Надрешетный продукт, кл.+3 мм	8,28	64,34	58,09	16,02	20,80
Магнитный продукт, кл.–1+0 мм	8,32	88,30	76,83	22,10	27,65
Магнитный продукт, кл.–0,071+0 мм	14,45	79,40	69,06	34,51	43,17
Немагнитный продукт	17,78	24,75	0,85	13,29	0,68
Исходный продукт	48,93	58,40	43,61	85,94	92,28

Таблица 7.12

Химический состав продуктов обогащения, полученных на непрерывно действующей установке

Элементы	Содержание элементов в продуктах, мас. %				
	Надрешетный продукт, кл.+3 мм	Магнитный продукт, кл.–1+0 мм	Магнитный продукт, кл. 0,071+ +0 мм	Немагнитный продукт, общий	Исходный концентрат СМС
Fe _{общ}	64,34	88,30	79,40	24,75	58,40
Fe _{мет}	58,09	76,83	69,06	0,85	43,61
FeO	5,54	3,98	9,78	13,97	9,61
MgO	8,25	3,86	5,82	21,27	11,54
CaO	4,38	—	0,25	11,00	4,60
SiO ₂	11,53	2,62	4,08	18,86	10,49
Al ₂ O ₃	3,16	—	1,31	4,84	3,50
C _{общ}	—	—	—	0,65	0,17
S _{общ}	0,47	—	0,29	0,74	0,50
P _{общ}	0,02	—	0,02	0,04	0,02

В качестве первого связующего применяли порошкообразный гранулированный лигносульфонат Соликамского бумажно-промышленного комбината. В качестве второго связующего использовали негашеную известь, получаемую обжигом высокогорского известняка. Известь содержала 85% активного оксида CaO , а ее крупность доводили до уровня концентрата ММС (90% класса менее 0,071 мм).

Выдержка шихты с разогревом до максимальной температуры 40 °С позволила получать кондиционные брикеты при содержании лигносульфоната 5,0–5,4% в сухой массе. Лучшие показатели достигнуты с использованием лигносульфоната. При этом получались брикеты, которые имели следующие показатели: влажность — 4,25%; прочность при сжатии в сыром виде — 156 Н/брикет, в сухом виде — 2700 Н/брикет; прочность при сбрасывании с высоты 1,0 м в сыром виде — 4 раза, в сухом виде с высоты 1,5 м — 11 раз.

Брикеты с указанными параметрами могут производиться на вельц-прессе и транспортироваться к плавильному агрегату. Следует отметить, что прочные брикеты с лигносульфонатом имеют существенный недостаток. Водный раствор лигносульфоната содержит кислотные катионы, и рН среды не превышает 4,0 ед. Это приводит к окислению металлического железа и снижает качество брикетов. Поэтому в следующей серии лигносульфонат заменили на негашеную известь. Качество полученных брикетов было ниже, чем при использовании с лигносульфонатом: влажность — 8,0%; прочность при сжатии сырых брикетов — 100 Н/брикет; прочность при сжатии сухих брикетов — 1200 Н/брикет; прочность при сбрасывании сырых брикетов с высоты 0,3 м — 3 раза (с лигносульфонатом — 19 раз); прочность при сбрасывании сухих брикетов с высоты 1,5 м — 3 раза (с лигносульфонатом — 11 раз).

Брикеты с известью, несмотря на ее гашение с тепловыделением, разогревались меньше, чем с лигносульфонатом. Это указывает на практическое отсутствие окисления металлического железа в известковом основном растворе. В то же время достигнутые показатели прочности сухих брикетов 1200 Н/брикет вполне достаточны для

загрузки в электропечи. Брикет с такой прочностью выдерживают нагрузки даже при сбрасывании с колошника доменной печи.

Таким образом, лабораторные опыты показали, что металлized концентрат ММС может быть брикетирован с использованием как лигносульфоната, так и извести. В последнем случае брикеты не окисляются и не содержат вредных примесей серы. Промышленные испытания брикетов провели только с лигносульфонатом на вельц-прессе ООО «Огнеупор». Полученные кондиционные брикеты массой 50 кг выдерживали прочность на сжатие около 3000 Н/брикет и соответствовали требованиям сталеплавильного передела.

Опытные лабораторные плавки брикетов проводили в индукционной печи, загружая 3 кг твердого чугуна и 7 кг металлолома и расплавляя их. После стабилизации ванны осуществляли порционную присадку металлized сидеритовых брикетов двух видов — с лигносульфонатной и известковой связками. Брикеты добавляли в расплавленную ванну жидкого металла, содержащего 1,5–2,0% углерода. В разные периоды плавки (по расплавлению чугуна и лома, по ходу присадки брикетов) отбирали пробы металла и шлака. Для получения шлака оптимального состава по ходу плавки добавляли расчетное количество извести. Химический состав металла и шлака приведен в табл. 7.13.

Установлено, что замена брикетов с лигносульфонатом на известковые, где степень металлизации достигла 90%, а содержание FeO не превышала 6%, позволила снизить пирозэффект и выбросы металла. Плавка протекала в режиме, близком к оптимальному, а состав металла был близок к требуемому для конструкционных сталей. Повышенное по сравнению с расчетным ($MgO_{расч} = 11,0\%$) содержание MgO в шлаке ($MgO_{факт} = 19,3\%$) объясняется растворением футеровки лабораторной печи.

Применительно к печам ДСП ММК рекомендуется применять 5–10% офлюсованных брикетов взамен части металлолома с подачей по тракту сыпучих материалов непрерывно со скоростью 0,5%/мин в жидкий металл. Это приведет к снижению содержания вредных

примесей Cu, Zn и др., к сохранению на удовлетворительном уровне содержания S и P.

Таблица 7.13

***Химический состав металла и шлака при выплавке стали
с добавкой металлизированных брикетов
из бакальских сидеритовых руд***

№ п/п	Показатели		Значения показателей для брикетов			
			с лигносульфонатом			с изве- стью
			при содержании брикетов, мас. %			
			5	8	10	15
1	Химический состав металла, мас. %	C	0,91	0,82	0,67	0,13
		Si	0,02	0,02	0,01	0,01
		Mn	0,32	0,41	0,28	0,24
		S	0,035	0,043	0,033	0,055
		P	0,032	0,018	0,021	0,033
		Cr	0,065	—	0,053	0,040
		Ni	0,071	—	0,062	0,057
		Cu	0,115	—	0,095	0,093
2	Химический состав шлака, мас. %	CaO	22,70	15,40	21,00	17,70
		SiO ₂	29,00	27,70	19,10	15,20
		MgO	17,00	19,30	—	22,10
		MnO	16,10	—	20,20	20,80
		Al ₂ O ₃	6,13	9,68	4,10	4,69
		Fe _{общ}	5,19	11,40	16,00	14,20
		Fe _{мет}	0,26	—	1,21	0,55
		FeO	4,41	2,51	16,30	15,30
		Fe ₂ O ₃	2,16	—	3,08	2,56
		S	0,08	0,076	0,20	0,34
		P ₂ O ₅	0,044	0,080	0,15	0,17

Для более широкого применения бакальского сырья во внедоменной металлургии предлагается проплавлять не только брикеты, но и концентрат СМС. Лабораторные плавки кусковых металлизированных концентратов СМС проводили в ДСП. Для формирования шлака требуемой вязкости в шихту, кроме концентрата СМС металлизированной сидеритовой руды, добавляли песок и известь, а для восстановления оксидов железо-графитовый порошок. Для электроплавки использовали магнезитовый тигель. В него загружали концентрат СМС (55–56%), а для формирования шлака удовлетворительной подвижности известь, содержащую 90% CaO, и песок (85% SiO₂).

Химический состав и выход продуктов плавки представлены в табл. 7.14.

Несмотря на повышенное содержание MgO шлак был достаточно жидкоподвижен. Плавка проходила без затруднений с устойчивым горением дуги. Состав металлической чушки отличался от состава выплавленного в индукционной печи металла по содержанию углерода (2,6 вместо 0,8%) и серы (0,07 вместо 0,04%). Повышенное содержание углерода было связано с излишним расходом графита, добавляемого для устойчивого замыкания дуги, а серы — с низкой основностью шлака и большей ее долей в исходной шихте из концентрата СМС. Очевидно, что металл из металлизированного концентрата СМС может быть использован как заменитель жидкого чугуна в современных ДСП ММК.

Полученные в лабораторных условиях результаты по плавкам концентрата СМС были проверены в промышленных условиях.

Плавки проводили в ДСП–3000 «Южуралметаллплюс» с вместимостью ванны по металлошихте 3 т. Концентрат СМС крупностью 50–0 мм содержал, мас. %: 47,0 FeO_{общ}; 28,2 Fe_{мет}, 15,8 FeO; 9,2 Fe₂O₃; 7,2 CaO; 10,0 MgO; 16,1 SiO₂; 5,7 Al₂O₃; 1,7 MnO; 1,6 C; 0,5 S. Были выполнены плавки № 1 и 2. Шихта для плавки № 1 содержала 3,2 т концентрата СМС. В качестве флюсов использовали известняк и формовочный песок. Для восстановления FeO применяли электродный бой (94 кг/т концентрата СМС).

Таблица 7.14

**Химический состав металла и шлака
при плавке металлизированного концентрата СМС
в электродуговой печи и выход продуктов плавки**

№ п/п	Показатели		Значения показателей по данным плавов	
			№ 2 с пони- женной ос- новностью	№ 3 с повы- шенной ос- новностью
1	Химический состав металла, мас. %	C	2,85	2,59
		Si	1,19	0,69
		Mn	0,44	0,35
		S	0,076	0,073
		P	0,024	0,014
2	Химический состав шлака, мас. %	Fe _{общ}	4,69	3,98
		Fe _{мет}	3,28	2,79
		FeO	1,17	0,84
		Fe ₂ O ₃	0,71	0,77
		CaO	22,50	28,00
		SiO ₂	37,30	37,00
		MgO	27,40	23,80
		MnO	2,17	2,06
		Al ₂ O ₃	2,88	2,26
		P	0,012	0,011
		S	0,16	0,19
3	Выход продуктов, г	Металл	145	135
		Шлак	97	134
		Остатки в тигле	130	125
		Всего продуктов	372	394
		Всего расход без графита	388	400

Зажигание дуги проходило в обычном режиме в течение 10–12 мин. Длительность плавки под током — 3 ч. Песок загружали после полного расплавления ванны перед выпуском. Жидкотекучесть шлака позволила слить его из печи в ковш и затем в шлаковню. Металл общей массой 860 кг был разлит в две изложницы. Часть металла (около 20%) осталась в печи и была использована для второй плавки в качестве «болота». С его учетом фактический выход металла составил 1075 кг, т.е. превышал количество металлического железа в концентрате СМС на 215 кг. Следовательно, половина железа из оксидов восстанавливалась углеродным боем до металла.

Шлак плавки № 1 содержал 14,5% MgO и 7,2% Fe_{общ}, имел основность $\text{CaO/SiO}_2 = 0,9$, а его масса по расчету составила 2890 кг. Следовательно, потери железа достигали 14%. Это обусловлено низкой степенью металлизации концентрата СМС (60%) и недостаточно эффективным его обогащением в крупности 50–0 мм. Очевидно, что при отработке технологии степень металлизации достигнет 80–90%, а выход шлака снизится до 1,0–1,5 т/металла. Отсутствие оксидов железа позволит более полно извлечь его стальной продукт, и потери достигнут обычного уровня — 5–7%. Несмотря на низкое качество проплавляемого концентрата СМС, полученный стальной продукт содержал 94% металлического железа и 1,9% углерода. Из-за низкой основности шлака содержание серы достигло 0,54%,

В плавке № 2 количество электродного боя было снижено по сравнению с плавкой № 1 в два раза и составляло 40 кг/т концентрата СМС. Несмотря на это, потери металла со шлаком остались на уровне 15%, науглероженность металла уменьшилась в два раза. Кроме того, в плавке № 2 содержание серы снизилось с 0,54 (плавка № 1) до 0,39%. Следовательно, существенное превышение содержания углерода над стехиометрически необходимым для восстановления оксидов железа нецелесообразно, так как это загрязняет металл.

Сопоставляя результаты лабораторных и промышленных плавок концентрата СМС с различным содержанием железа и степенью металлизации, можно отметить следующее.

Массовая доля углерода, приходящаяся на 1 т железа в промышленной плавке № 2, составляла 80 кг, а в лабораторных — 180 кг. Это обусловило науглероживание лабораторного металла до 2,0–2,8% (промышленного — 0,87%).

Высокая степень металлизации лабораторного концентрата СМС ($Fe_{мет}/Fe_{общ} = 9,4\%$) и малое количество шлака позволили довести потери металла со шлаком до обычного значения — 4,4%, характерного для электросталеплавильного передела. Это подтверждает, что большие потери железа в промышленных плавках были вызваны низкой степенью металлизации обогащения концентрата СМС из-за выполнения ряда работ не на специальных установках.

Содержание серы в металле лабораторных плавов было более чем в пять раз ниже, чем в промышленных, и приближалось к требуемому для передельного металла — 0,05–0,07%. Это связано с более низкой массовой долей серы в лабораторном концентрате СМС (0,26%) по сравнению с промышленным (0,50%) и меньшим приходом серы на 1 т металла при использовании обогащенного концентрата СМС.

Таким образом, результаты лабораторных и промышленных плавов металлизированного концентрата СМС сидеритовых руд показали принципиальную возможность получать в электропечах полупродукт из магнезиального сырья, содержащего 10–12% MgO.

Очевидно, что для достижения оптимальных технико-экономических показателей необходимо выполнение двух основных условий: степень металлизации должна быть 85–90% [56]; условия обогащения металлизированной руды (крупность, напряженность магнитного поля, скорость вращения барабанов и др.) должны обеспечивать максимальное выделение пустой породы в хвосты и содержание общего железа в концентрате СМС 65–75%.

7.5. Технология восстановительного обжига сырой и обожженной сидеритовой руды для получения вюститного продукта

С целью поиска новых видов продукции из бакальских сидеритовых руд, которые могут быть востребованы на рынке, помимо традиционной агломерационной руды, ниже представлены результаты разработки новой технологии по получению вюститного продукта, обладающего промывочными свойствами при плавке в доменных печах [172]. Этот материал является аналогом обычно используемых для промывки футеровки доменных печей дефицитных и дорогостоящих сварочного шлака или марганцевой руды, так как содержит монооксид железа (FeO), разжижающего шлаки. Для получения вюститного продукта проведен восстановительный обжиг кусковых фракций (крупность 40–10 мм) окисленного концентрата обожженной и сырой сидеритовой руды во вращающейся печи ОАО «Комбинат «Магнезит» в присутствии коксовой мелочи. Условия обжига позволили перевести свыше 80% оксида железа Fe_2O_3 , содержащегося в КОСРс, в FeO и практически полностью сохранить FeO сырой сидеритовой руды. Это предполагает наличие промывочных свойств обожженного материала.

Оценка промывочных свойств вюститного продукта из сидеритовой руды выполнена на Чусовском металлургическом заводе, так как там работает небольшая доменная печь, позволяющая выполнить анализ промывочных свойств в условиях ограниченного количества материала на начальной стадии исследований.

Так как наименее востребованной является мелочь сырой руды, то первоначально промышленные опыты по получению вюститного продукта проводились именно с ней. Однако подобрать режим обжига, позволяющий производить продукт с достаточной долей крупных фракций, необходимых для использования в доменных печах, не удалось. В связи с этим в дальнейшем испытания проводились только с сырой кусковой и обожженной сидеритовой рудой.

Сырая руда использовалась из-за ее более низкой стоимости. Содержание железа в ней не превышало 30%, так как на Бакальском рудоуправлении не запущена имеющаяся установка рентгеновской радиометрической сепарации сырой руды. Только предварительное обогащение сырой сидеритовой руды позволит поднять содержание железа в ней до уровня, достаточного для получения в вюститном продукте содержания FeO равным 45–50%, необходимого для его использования в качестве промывочного.

Поскольку в настоящее время обогащать сидеритовую руду на действующем производстве можно только после ее магнетизирующего обжига в шахтных печах, то на втором этапе испытаний по получению вюститного продукта во вращающиеся печи загружали кусковый концентрат обожженной сидеритовой руды после его сухой магнитной сепарации.

Таким образом, рудными материалами для обжига во вращающейся печи служили сырая сидеритовая руда и КОСР крупностью 60–10 мм. Для восстановления оксида Fe_2O_3 , составляющего основу КОСР, а также сохранения содержания монооксида железа сырой сидеритовой руды, в печи необходимо поддерживать восстановительную атмосферу за счет неполного сгорания углеродистых материалов. Наиболее приемлемым углеродистым материалом для условий кратковременного эксперимента являлась коксовая мелочь Магнитогорского металлургического комбината (ОАО «ММК»). Соотношение руда / кокс подбиралось исходя из стехиометрического количества углерода, необходимо для восстановления оксида Fe_2O_3 в 1 т руды до FeO . Химический и гранулометрический составы сырой руды, КОСР и золы кокса приведены в табл. 7.15. В табл. 7.16 приведены физические свойства коксовой мелочи и экспериментальных смесей руды с коксом. Подачу во вращающуюся печь смеси сырой или обожженной сидеритовой руды с коксовой мелочью производили после ее прогрева газовой горелкой до температуры обжига, равной 1250–1300 °С. Неполное сгорание коксовой мелочи достигалось путем снижения разрежения в печи до определенного уровня.

Таблица 7.15

***Химический и гранулометрический составы
сидеритовой руды и золы кокса***

Показатели	Значения показателей для материалов		
	Сырая кусковая сидеритовая руда	Кусковый концентрат обожженной сидеритовой руды	Зола кокса
Химический состав, %:			
Fe _{общ}	29,8	49,1	7,4
FeO	37,3	2,2	—
Fe ₂ O ₃	1,1	67,8	10,5
SiO ₂	8,9	4,8	48,5
Al ₂ O ₃	2,7	1,0	22,3
MnO	1,3	1,8	0,2
CaO	1,8	2,1	12,4
MgO	10,3	15,1	4,0
ПМПП	31,1	3,6	0,5
S	—	0,2	0,5
P	0,012	0,015	0,5
Гранулометрический состав, %:			
+40 мм	7,7	14,1	—
+20 мм	50,3	42,2	—
+15 мм	18,4	17,2	—
+13 мм	6,9	6,3	—
+10 мм	6,2	7,0	—
+5 мм	5,6	5,4	—
+3 мм	1,8	2,2	—
–3 мм	3,1	5,6	—

Таблица 7.16

Физические свойства сидеритовой руды и кокса

Вид материала	Физические свойства			
	Насыпная масса, т/м ³	Влажность, %	Зольность, %	Массовое соотношение «руда/кокс»
Сырая кусковая сидеритовая руда	1,88	1,5	—	—
Кусковый концентрат обожженной сидеритовой руды	1,50	0,5	—	—
Коксовая мелочь	0,68	22,5	20,7	—
Смесь сырой кусковой сидеритовой руды с коксом	1,55–1,65	5,7	4,1	1/0,25
Смесь кускового концентрата обожженной сидеритовой руды (КОСР)	1,30–1,40	4,2	3,8	1/0,20

Расход природного газа находился на уровне 400–500 м³/ч, а расход кокса составлял 250 кг/т сырой сидеритовой руды. Производительность печи по исходной рудо-коксовой смеси равнялась 10–20 т/ч в зависимости от режима обжига. Контроль температуры по длине печи осуществляли путем замера температуры кожуха низкотемпературным пирометром с последующим пересчетом на температуру в горячей изотермической зоне, занимающей около 80% длины

печи. Контроль качества обожженного продукта производили путем периодического отборов проб на выходе из печи и холодильника.

Анализ результатов усредненных проб обожженного продукта, полученного при обжиге смеси сырой кусковой сидеритовой руды с коксовой мелочью, позволил установить следующее. В магнитной фракции содержится около 50% общего железа, 13% металлического железа и 35–40% монооксида железа. В случае если вюститный продукт применять в качестве промывочного материала, где основным элементом, снижающим вязкость шлака, является FeO, то применять магнитную сепарацию вряд ли целесообразно. Действительно, в материале не подвергающемся магнитной сепарации, содержание FeO практически не отличается от магнитной фракции и равно 34–35%.

Данные гранулометрического анализа вюститного продукта показывают, что основная масса материала представлена фракцией 10–0 мм. Ее содержание достигает 65%. В то же время в исходной кусковой сидеритовой руде эта величина не превышала 10%. Следовательно, в процессе обжига куски сырой сидеритовой руды теряют свою прочность и измельчаются при пересыпании во вращающемся барабане. Учитывая, что для доменного процесса не пригодны мелкие материалы, проведен контрольный рассев материала на сите 10 мм. Данные по качеству полученных продуктов показывают, что из 427 т сырой сидеритовой руды получено 276 т обожженного вюститного продукта с содержанием железа 44% и монооксида железа — 35%. Снижение массы в 1,5 раза связано с выделением диоксида углерода сырой руды.

Выход фракции крупностью более 10 мм, пригодной для использования в качестве промывочного продукта в доменных печах, не превысил 44% от массы обожженного материала. Крупная фракция была более богатая по содержанию Fe и FeO. Их содержание соответственно достигало 48 и 40%. Обогащение при расसेве вызвано тем, что в мелкую фракцию попадают частички золы кокса, исходная крупность которых менее 10 мм, а также тугоплавкая пустая порода не обогащенной сидеритовой руды.

Выделенная мелочь при расसेве вюститного продукта, полученного из сырой кусковой сидеритовой руды, не является отходом, так как после магнитной сепарации совместно с обожженной рудой шахтных печей может быть продана в качестве концентрата обожженной сидеритовой руды для агломерационного производства.

Ниже приведены результаты по обжигу смеси концентрата обожженной сидеритовой руды (КОСР) с коксовой мелочью. Обжиг КОСР отличался от обжига сырой сидеритовой руды, главным образом, содержанием коксовой мелочи в исходной рудо-топливной смеси. При обжиге КОСР расход кокса был на 16,5% меньше и не превышал 200 кг/т. При начальной производительности печи 10 т/ч содержание железа в обожженном продукте из КОСР увеличилось до 54,2%. При этом большая часть железа при установленной температуре в печи 1234 °С находилась в виде FeO (вюстита), содержание которого достигло 43,7%. Незначительная часть железа (около 8%) находилась в металлической фазе.

Равномерное распределение металлических включений по сечению кусков обожженного материала обеспечивало ему магнитные свойства. Присутствие незначительных потерь при прокаливании в немагнитном материале (около 14%) указывает, что остаточное содержание кокса не превышало 1%, а его расход был оптимальным. Следовательно, он практически весь использовался на восстановительный процесс и не увеличивал массу немагнитной фракции.

Увеличение производительности печи до 15 т/ч изменило показатели качества продуктов обжига. Содержание общего железа повысилось до 58%, а металлического до 15%. Переход железа в металлическую фазу понизил содержание FeO до 40%. Полученные результаты объясняются тем, что при увеличении производительности высота обжигаемого слоя увеличилась в 1,5 раза. Это создало условия для меньшего доступа кислорода к обжигаемым кусочкам и повышения восстановительного потенциала газа внутри слоя из рудо-топливной смеси. Поскольку слой является своеобразным теплоизолятором, то температура в печи повысилась на 100 °С при сокращении расхода

природного газа на 20%. Одновременный рост температуры обжига и степени металлизации железа привел к интенсивному спеканию материала в печи. Выделение небольших количеств расплава на поверхности перемещающихся кусков обеспечило образование прочных гранул размером 10–50 мм. Оставшийся кокс закатывался внутрь гранул, а немагнитной фазы практически не было.

Для применения обожженного продукта в качестве промывочного материала для доменных печей снижение содержания FeO за счет дополнительной металлизации нецелесообразно. Очевидно, что постоянная работа при вюститном обжиге на предельной производительности печи 15–20 т/ч потребует снижения расхода кокса до 130–150 кг/т. Подобрать оптимальный расход можно только после организации независимого дозирования рудной и топливной составляющих шихты после реконструкции печи.

Несмотря на невозможность выбора наилучших условий для обжига при кратковременных испытаниях на нереконструированной печи, качество обожженного продукта из КОСР оказалось выше, чем из сырой кусковой сидеритовой руды (табл. 7.17).

Из приведенных данных следует, что химический состав вюститного продукта из КОСР в большей степени отвечает требованиям, предъявляемым к промывочному материалу доменных печей. Содержание железа в нем на 10% выше, чем для сырой сидеритовой руды и равно 54,3%. Соответственно, содержание FeO в вюститном продукте из КОСР также поднялось на 10% и достигло требуемого уровня 43–45%.

С целью проверки качества вюститного промывочного продукта на доменной печи Чусовского металлургического завода (ЧМЗ) объемом 225 м³ были проведены в течение семи суток опытные плавки. Количество проплавляемого вюститного продукта составляло 174,6 т. Содержание мелочи в нем находилось в районе 10% и по этому показателю вюститный продукт не уступал используемым на ЧМЗ агломератам. Традиционно ОАО «Чусовской МЗ» использует в доменном производстве агломерат и окатыши Качканарского ГОКа

и агломерат собственного производства. Вюститный продукт имел следующий химический состав. мас. %: 52–55 Fe_{общ}; 8–10 Fe_{мет}; 48–50 FeO; 8–12 SiO₂; 3–4 CaO; 14–15 MgO; 1–2 MnO; 0,086 S; 0,014 P. Содержание мелочи составляло 10,0%, прочность B₊₅ — 84–88%, B_{-0,5} — 8,5–9,0%.

Таблица 7.17

Сопоставление основных оперативных средних показателей процесса вюститного обжига при использовании сырой и обожженной сидеритовой руды

Показатели процесса обжига	Значения показателей	
	для обжига сырой кусковой сидеритовой руды	для обжига кускового концентрата обожженной сидеритовой руды
Fe _{общ} , %	43,9	54,3
Fe _{мет} , %	12,7	14,0
FeO, %	34,4	42,2
Выход магнитной фракции, %	73,1	91,6
Расход коксовой мелочи, кг/т рудной составляющей	250,0	200,0
Производительность печи, т/ч	11,0	15,0
Расход природного газа, м ³ /ч	392,0	800,0
Температура в печи, °С	1302	1278

В качестве базового периода взяты усредненные показатели стабильной работы доменной печи. Техничко-экономические показатели работы печи опытного периода в сравнении с базовым представлены в табл. 7.18.

Использование вюститного продукта в количестве 3% в шихте доменной печи привело к повышению температуры чугуна. За счет этого содержание Si и Mn повысилось до 0,46 и 0,97% соответственно, при базовых значениях 0,35 и 0,81%. Содержание S понизилось

до 0,020% (базовая 0,023%). Других изменений, кроме повышенного нагрева, замечено не было, поэтому содержание вюститного продукта в шихте было увеличено до 5%.

Таблица 7.18

***Технические показатели работы доменной печи
в базовой и опытный периоды***

Наименование показателей	Периоды	
	базовый	опытный
Производство за сутки, т	348	343
Удельный расход скипового кокса, кг/т	508	512
Удельный расход природного газа, м ³ /т	81,6	81,5
Удельный расход известняка, кг/т	67,2	33,7
Удельный расход рудной части шихты, кг/т	1801,0	1875,6
В том числе:		
агломерат Кач ГОК	684,7	799,0
окатыши Кач ГОК	510,1	311,7
агломерат ЧМЗ	585,6	697,6
металлоконцентрат	18,9	0,9
металлопродукт	1,5	0
вюститный продукт	0	66,4
Содержание железа в шихте, %	55,5	55,0
Температура чугуна, °С	1421	1425
Химический состав чугуна, %:		
Si	0,35	0,38
Mn	0,81	0,87
S	0,023	0,021
Химический состав шлака, %:		
SiO ₂	30,3	31,4
Al ₂ O ₃	13,0	12,9
CaO	29,9	29,1
MgO	12,3	12,5
MnO	1,4	1,5
TiO ₂	8,5	8,4
V ₂ O ₅	0,16	0,18
Основность шлака, доли ед.	0,99	0,93

В течение опытного периода наблюдался повышенный расход кокса на 4 кг/т чугуна и снижение производительности на 5 т/сутки.

Это связано, главным образом, со снижением содержания железа в шихте на 0,5% из-за дополнительного использования местного агломерата и повышенным нагревом чугуна. Химический состав чугуна подтверждает повышение температуры нагрева. Среднее содержание Si составляет 0,38% (базовое 0,35%), Mn — 0,87% (базовое 0,81%), S — 0,021% (базовое 0,023%) при пониженной основности шлака 0,93 (базовое 0,99).

Более интенсивный нагрев при использовании вюститного продукта объясняется особенностями химического состава. Наличие порядка 10% металлического железа сокращает потребность в восстановителе и обеспечивает большую долю расходования кокса на нагрев продуктов плавки. Кроме того, замена части качканарских окатышей, где железо представлено преимущественно в трехвалентной форме, на вюститный продукт, содержащий преимущественно двухвалентное железо, сокращает затраты теплоты на восстановительные процессы и приводит к дополнительному разогреву печи. Полученные в работе данные позволяют сделать определенные выводы о промывочных свойствах вюститного материала из бакальских сидеритовых руд. В частности, за период испытаний наблюдались три схода гарнисажа с футеровки шахты. Это подтверждается и увеличением содержания Al_2O_3 в шлаке на 1,0–1,5%, так как он входит в состав огнеупорной шпинели и концентрируется в тугоплавких массах гарнисажа.

Для более полного исследования металлургических свойств вюститного продукта необходимо произвести и проплавить не менее 700 т материала. Положительные результаты доменных плавов вюститного продукта из бакальской сидеритовой руды дают основание для проведения более масштабных испытаний. Для оценки их эффективности был проведен технико-экономический анализ, который показал целесообразность использования вюститного продукта в доменных печах в качестве промывочного материала.

7.6. Разработка технологии обогащения отсеков сидеритовой руды шахтной добычи

На Бакальском рудоуправлении предусмотрено закрытие действующих карьеров и переход на шахтную добычу руды. В этом случае намечено осуществить частичную реконструкцию предприятия с использованием современных методов обжиг-магнитного обогащения [48, 173], позволяющих получать кондиционную товарную продукцию из более бедной, чем карьерная, руды шахтной добычи.

Технология обогащения должна включать в себя следующие операции: первичное дробление руды, добытой из шахты, до крупности 300–0 мм; грохочение дробленной руды с выделением трех классов: 300–120; 120–30 и 30–0 мм; обогащение крупных фракций 250–120 и 120–30 мм методом рентгенорадиометрической сепарации (PPC); вторичное дробление крупных фракций кусковой руды 80–10 мм для окислительного обжига и мелочи 10–0 мм; обжиг кусковой руды в шахтных печах с последующим дроблением и получением товарного концентрата обожженной сидеритовой руды для аглопроизводства крупностью 10–0 мм.

Предложенная схема включает выделение мелочи из сидеритовой руды крупностью 30–0 мм на двух стадиях дробления. Необогащенная мелочь первой стадии будет содержать не более 24% Fe, а обогащенная методом PPC на второй — 30–32% Fe. Содержание железа в объединенной мелкой руде ожидается на уровне 26–27%. Это значение существенно ниже, чем в карьерной мелочи, продаваемой в настоящее время на Орско-Халиловский металлургический комбинат (г. Новотроицк) в качестве аглосидерита.

Ранее в лабораторных условиях опробованы методы обогащения сырой мелочи руды шахтной добычи сухой магнитной сепарации (СМС) в полях высокой напряженности и отсадкой. Отсадка была испытана в опытно-промышленных условиях на заводе «Сибэлектросталь», а укрупненных испытаний СМС, позволяющих оценить его технико-экономическую эффективность, проведено не было. В связи

со сказанным в настоящей работе на стендах ООО «Магнис» (г. Луганск) проведены укрупненные испытания, позволяющие определить требования к промышленным сепараторам и оценить капитальные и эксплуатационные затраты.

Для проведения исследований использовалась мелочь сидеритовой руды шахтной добычи крупностью 20–0 мм, содержащая 27,3% Fe. Полученная проба была измельчена до крупности 8–0 мм. Ее гранулометрический состав и содержание железа по фракциям приведены в табл. 7. 19.

Таблица 7.19

***Гранулометрический состав и содержание железа
по фракциям отсева крупностью 20–0 мм,
продробленного до крупности 8–0 мм***

Крупность материала, мм	Выход, %	Содержание железа, %	Извлечение железа, %
8–4	26,9	29,3	28,83
4–2	30,5	28,5	31,84
2–0,5	24,5	26,1	23,42
0,5–0	18,1	24,0	15,91
Исходная проба	100,0	27,3	100,0

Минералогический анализ исходных отсевов крупностью 20–0 мм показал, что основными составляющими руды являются сидероплезит (60%), гидроокислы железа (7%), доломит (2,5%), сланцы с примесью кварца (30%). Основная масса минералов крупностью от долей сантиметра до микронов находится в раскрытом состоянии. Результаты магнитного анализа выделенных минеральных составляющих представлены в табл. 7.20.

Из таблицы следует, что магнитная восприимчивость сидероплезита в несколько раз выше, чем у минералов пустой породы и вполне достаточна для выделения его магнитной сепарацией в сильном поле.

Таблица 7.20

**Удельная магнитная восприимчивость сидерита
и нерудных минералов**

Минералы	Удельная магнитная восприимчивость, см ³ /г
Сидероплезит	$(350-700) \cdot 10^{-6}$
Гидроокислы железа	$(50-80) \cdot 10^{-6}$
Карбонаты кальция и магния	$20 \cdot 10^{-6}$
Силикаты	$0,2 \cdot 10^{-6}$
Кварциты	$5,6 \cdot 10^{-6}$

С целью определения необходимой напряженности магнитного поля сепаратора был проведен магнитный анализ отсеков крупностью 20–0 и 8–0 мм при напряженности магнитного поля 6000–15000 эрстед. В результате было установлено, что часть железного концентрата может быть выделена при напряженности магнитного поля в 6000 эрстед, а основная масса — при 10000 и 15000 эрстед. Обобщенные результаты магнитного анализа отсеков разной крупности приведены в табл. 7.21.

Из таблицы видно, что последовательно повышая напряженность магнитного поля для перечистки промпродуктов отсеков в исходной крупности 20–0 мм, можно извлечь 91,44% железа в концентрат с содержанием 32,63% Fe. При этом выделяются отвальные хвосты с содержанием железа 9,95% и извлечением железа равном 8,56%. Измельчение исходной породы отсеков до 8–0 мм позволяет получать более богатый концентрат с 33,5% Fe за счет увеличения потерь с хвостами до 10,42%.

Таким образом, предварительный магнитный анализ на лабораторном сепараторе показал эффективность сухой магнитной сепарации (СМС) сидеритовых отсеков как в крупности 20–0 мм, так и 8–0 мм при напряженности магнитного поля 10000–15000 эрстед [174]. Содержание железа повышается с 27,3% в исходной руде до 32,5–33,5% в концентрате, а потери железа с хвостами не превышают

10%. Отмеченное дает основание перейти к полупромышленным испытаниям на укрупненной пробе. Опытнo-промышленные испытания по обогащению сидеритовых отсеков были проведены на стендах ООО «МАГНИС» (Украина).

Таблица 7.21

**Обобщенные результаты магнитного анализа отсеков
крупностью 20–0 мм и 8–0 мм**

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание железа, %	Извлечение железа, %
Концентрат крупностью 20–4 мм	36,96	33,45	45,30
Концентрат крупностью 4–0 мм	39,55	31,85	46,14
Суммарный концентрат	76,51	32,63	91,44
Хвосты крупностью 20–4 мм	9,44	12,60	4,36
Хвосты крупностью 4–0 мм	14,05	8,16	4,20
Общие хвосты	23,49	9,95	8,56
Отсев крупностью 20–0 мм	100,00	27,30	100,0
Концентрат крупностью 8–4 мм	20,98	34,35	25,40
Концентрат крупностью 4–0 мм	52,02	33,16	63,18
Суммарный концентрат	73,00	33,50	89,58
Хвосты крупностью 8–4 мм	5,92	11,20	2,43
Хвосты крупностью 4–0 мм	21,08	10,53	10,42
Общие хвосты	27,01	10,53	10,42
Отсев крупностью 8–0 мм	100,00	27,30	100,00

Обогащение крупной фракции руды шахтной добычи предполагается вести методом рентгенорадиометрической сепарации. Использование этого метода для кусков размером 30–40 мм неэффективно из-за низкой производительности сепаратора. В то же время рудная мелочь в диапазоне размеров кусочков 30–10 мм может успешно обжигаться в действующих шахтных печах [141], а отсеки крупностью менее 10 мм требуют для обжига строительства либо конвейерной машины, либо вращающейся печи, либо установки для получения брикетов, пригодных для обжига в шахтных печах. Следовательно, методом СМС должны быть отдельно обогащены фракции для

шахтной и вращающейся печей крупностью 40(30)–10 мм и менее 10 мм. Поэтому для стендовых испытаний были подготовлены три пробы крупностью 40–10, 10–0, 16–0 мм. Содержание железа в отсевах 10–0 мм составляло 23,5% и приближалось к ожидаемому для руды шахтной добычи. В кусковой фракции 40–10 мм содержание железа находилось на требуемом уровне 26,85%. Таким образом, содержание железа в пробах крупностью 10–0 и 40–10 мм соответствовало средним значениям для руды шахтной добычи, и их можно было считать представительными. Проба крупностью 16–0 мм содержала 30,7% Fe и не соответствовала ожидаемому для шахтной руды, поэтому ее использовали только для предварительных опытов с целью подбора параметров работы сепаратора.

Чтобы оценить раздельное влияние основных технологических характеристик мелочи сидеритовых руд (крупность, содержание железа) на показатели обогащения СМС в полях высокой напряженности были выделены четыре группы проб с исходным содержанием железа 18,78; 25,00; 27,30; 32,86%. В каждой группе были проведены испытания с рудой разной крупности, выделенной путем классификации мелочи. Каждая из проб подвергалась многостадийной СМС в полях с напряженностью 8000–15000 эрстед.

На каждой стадии выделялись три продукта: богатый концентрат с 33–35% Fe_k , промпродукт с 31–33% $Fe_{пр.п}$ и отвальные хвосты с 6–13% Fe. Промпродукт сепарировали повторно и формировали объединенный концентрат и хвосты. Показатели процесса СМС сведены в табл. 7.22. В этой таблице представлена величина эффективности обогащения (ЭОБ), рассчитанная по формуле:

$$\text{ЭОБ} = \frac{Fe_k - Fe_p}{Fe_{сид} - Fe_p} \text{ИЗ}_{Fe}^k 100,$$

где $Fe_k, Fe_p, Fe_{сид}$ — содержание железа в концентрате, руде и чистой сидеритовой руде, %; ИЗ_{Fe}^k — извлечение железа в концентрат, доли ед.; 100 — коэффициент перевода долей ед. в проценты, %/доли ед.

Таблица 7.22

**Влияние исходного содержания железа и крупности сидеритовых отсевов
на показатели их обогащения СМС в полях высокой напряженности**

Показатели		Значения показателей при содержании железа в усредненной пробе отсевов, %											
		18,78		25,00		27,30						32,86	
		Значения показателей для классов крупности, мм											
Характеристика концентрата	Fe _{общ} , %	10–3	3–0	30–10	40–10	10–3	3–1	1–0	16–3	3–1	1–0	1–0	
	Выход, %	33,0	28,6	33,0	35,3	34,8	35,1	27,4	35,6	35,6	32,8	32,8	
	Извлечение, %	42,9	49,4	50,3	39,8	75,1	70,8	73,0	78,9	88,9	95,6	95,6	
Характеристика хвостов	Fe _{общ} , %	74,2	78,6	65,6	52,3	92,7	91,5	74,9	85,3	96,1	97,6	97,6	
	Выход, %	8,6	7,6	17,6	21,2	8,2	7,8	23,6	22,8	11,4	18,0	18,0	
	Извлечение, %	57,1	50,5	49,7	60,2	24,9	29,2	27,0	21,1	11,1	4,3	4,3	
Характеристика исходных отсевов	Fe _{общ} , %	25,8	21,4	34,4	47,8	7,3	8,5	23,9	14,7	3,9	2,4	2,4	
	Выход, %	19,08	17,97	25,32	26,85	28,20	27,17	26,69	32,92	32,91	32,13	32,13	
	Извлечение, %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
$\text{ЭОБ} = \frac{Fe_{\kappa} - Fe_p}{Fe_{\text{сид}} - Fe_p} \text{ИЗ}_{Fe} 100$		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
		19,6	41,7	39,7	39,6	62,4	67,0	4,7	45,0	50,7	11,1	11,1	

Показатель ОЭБ растет с увеличением разности между содержанием железа в продукте обогащения и исходной руде. Его величина приближается к единице, если концентрат будет близок к чистому минералу сидериту, так как содержания железа выше, чем в сидерите методом СМС (без обжига) достигнуть невозможно. В то же время, если в исходной руде высокое содержание железа, но она мало отличается от концентрата, то величина ЭОБ стремится к нулю. С другой стороны, ЭОБ прямо пропорционален извлечению железа в концентрат, так как даже при получении богатого продукта, но при переходе большей части железа в хвосты, смысла в обогащении сидеритовой руды практически нет.

Обогащение шламистой части рудной мелочи крупностью 1–0 мм не дает возможности получать кондиционный концентрат и содержание в нем железа по сравнению с исходной рудой (27–28% Fe) не изменяется. Другими словами эта фракция не обогащается методами СМС и должна быть отделена от основной массы руды до обогащения. Причина заключается в высокой когезии мелких частиц и силы молекулярного притяжения между рудными минералами и пустой породой оказываются выше, чем магнитного притяжения зерен сидеритовой руды к магнитному барабану. В результате поток ссыпавшего материала практически не разделяется. Для более крупных частиц со средним диаметром более 2 мм удастся получить концентрат с 34–36% Fe_k для исходной руды, содержащей 25–32% Fe. Однако, бедные разновидности мелочи с 18–20% Fe не обогащаются достаточно эффективно в любой крупности из-за того, что в них железо входит не только в состав основного минерала, но также и в практически немагнитные гидрогетиты и силикаты.

Таким образом, с точки зрения получения кондиционных концентратов сырых сидеритовых руд для обогащения СМС в высокоинтенсивных полях приемлемы руды, содержащие более 25% железа крупностью более 1 мм.

Установлено, что при практически одинаковом качестве концентрата ($Fe_k = 35\%$), извлечение железа достигает максимальных зна-

чений в диапазоне крупности руды 10–1 мм и равно 90%. Естественно, что при этом потери железа с хвостами минимальны и не превышают 8%. Рост крупности руды сверх 10 мм, сохраняя среднее содержание железа в концентрате на уровне 34–36%, резко понижает его извлечение и увеличивает потери с хвостами до 30–40%. Это связано с тем, что поля высокой напряженности сохраняют достаточную интенсивность для разделения магнитных и немагнитных минералов на коротком расстоянии от поверхности магнитного барабана. При размере рудных частиц, превышающих это расстояние, воздействие магнитного поля на них ослабевает и они отлетают под действием инерционных сил в бункер пустой породы, повышая содержание железа в хвостах до 20–25% (см. табл. 7.22).

Очевидно, что столь существенные потери железа определяют снижение эффективности обогащения крупных фракций. Расчеты ЭОБ показывают, что оптимальной крупностью для СМС сидеритовой мелочи является 10–1 мм. Более мелкая руда не позволяет достичь ни требуемого содержания железа в концентрате ($Fe_k = 34–36\%$), приближающегося к чистой сидеритовой руде, ни извлечения железа в концентрат более 80–90%. Более крупная руда дает возможность выделить богатый концентрат, но резко снижает извлечение железа и увеличивает его потери с хвостами.

Другим фактором, ограничивающим использование СМС в полях высотой напряженности, является исходное содержание железа в рудной мелочи. Установлена практически прямая пропорциональная связь между содержанием железа в концентрате и в исходной руде.

Бедные отсеvy даже оптимальной крупности 3–0 мм имеют низкую эффективность обогащения. Потери железа с хвостами руды, содержащей 18–20% Fe достигают 25%, а величина ЭОБ не превышает 20%. Оптимальными для обогащения СМС являются отсеvy с исходным содержанием 25–28% Fe. При этом выделяется концентрат с 34–35% Fe_k , потери железа с хвостами не превышают 10%, а эффективность обогащения достигает максимума 65%. Обогащать рудную мелочь с содержанием более 30% Fe также менее эффективно, так как

существенной разницы между концентратом и рудой по содержанию железа нет, а потери металла с хвостами растут.

На основании полученных данных рассмотрим ряд технологических схем, позволяющих внедрить СМС на Бакальском рудоуправлении. Как следует из табл. 7.22, шламистая фракция 1–0 мм не обогащается СМС. Учитывая, что ее выход в сидеритовых отсевах не превышает 13%, то возможны две технологические схемы. Первая предусматривает отсев фракции 1–0 мм перед обогащением и ее складирование вместе с хвостами с соответствующей потерей железа. Вторая—без отсева фракции 1–0 мм с переводом ее практически без обогащения в концентрат с его обеднением.

Для реализации первой схемы необходимы грохота типа «Derik» для выделения мелкой руды. Вторая схема реализуется довольно просто, так как предварительные испытания показали, что за счет сцепления с основным минералом она будет автоматически вынесена в зону выделения магнитного продукта и не потребует предварительного грохочения.

Выбор той или иной схемы будет определяться требованиями к концентрату. В случае если его обжиг будет реализовываться на конвейерной машине с окомкованием шихты, то предпочтительнее выглядит вторая схема, так как фракция 1–0 мм будет способствовать формированию гранул, а сильного пылевыноса из неподвижного слоя не будет. При использовании вращающейся печи для производства концентрата обожженной сидеритовой руды или металлизированного продукта наличие мелочи 1–0 мм затруднит работу агрегата из-за сильного пылевыноса и, главное, понизит степень металлизации сидеритовой руды. В связи с отмеченным были просчитаны материальные балансы обеих схем обогащения мелочи сидеритовых руд с наиболее вероятным исходным содержанием железа 27,8%. Из них следует, что с отсевом мелочи и присоединением ее к хвостам обогащения, имели следующие показатели: содержание железа в концентрате крупностью 10–1 мм — 34,1%; потери железа с отвальными хвостами — 18,1%; выход концентрата — 66,7%.

Проведенные испытания с мелкой кусковой рудой показали, что при переходе на технологию металлизирующего обжига использовать СМС вряд ли целесообразно, так как при получении концентрата необходимого качества (33% Fe) очень большие потери железа. В этом случае, выгоднее измельчить руду до крупности 10–0 мм и затем обогатить.

Уменьшение потерь железа с отвальными хвостами до уровня 11% можно достигнуть только понизив содержание железа в концентрате до 30%. Такие концентраты могут быть обожжены в шахтных печах с получением агломерационного концентрата обожженной сидеритовой руды для аглопроизводства после повторной СМС в полях обычной напряженности. В случае если будет использоваться действующая технология производства концентрата обожженной сидеритовой руды для агломерации с сухой магнитной сепарацией обожженной руды в полях обычной напряженности, то фракцию 30–10 мм можно обжигать в действующих шахтных печах окислительного нагрева. Но такой концентрат будет не пригоден для высокотемпературного металлизирующего обжига.

7.7. Разработка технологии рентгенорадиометрической сепарации кусковых сидеритовых руд

Анализ существующих работ по металлизации сидеритовых руд [48, 56] показал, что наиболее перспективным для получения металлизованного сырья является Бакальское месторождение сидеритовых руд, запасы которых достигают 1 млрд. т. Кроме того, эти руды сравнительно чисты по содержанию вредных примесей цветных металлов, фосфора и серы. В настоящее время рассматриваются два варианта производства металлизованного продукта из бакальских сидеритовых руд: получение магнезиальных металлизованных брикетов, содержащих 85–90% $Fe_{мет}$, 5–7% MgO и 0,06–0,09% S; получение передельного стального продукта, содержащего 97–98% $Fe_{мет}$,

0,03–0,05% S, 0,5–1,0% C, 0,15–0,25% Mn и со следами примесей P, S и цветных металлов.

Общей операцией для обоих вариантов является подготовка сырой руды к металлизирующему обжигу, так как сидеритовая руда шахтной добычи содержит не более 28–30% железа и до 25–30% легкоплавких сланцев. Их наличие не позволяет повышать температуру обжига до 1150–1200 °С, требуемую для металлизации.

Как показали опытно-промышленные испытания наиболее перспективным методом обогащения кусковых сидеритовых руд по сравнению с обогащением ее в тяжелых суспензиях, является рентгено радиометрическая сепарация (РРС) [173]. Поэтому с целью подготовки руды к восстановительному обжигу и последующей плавке была проведена РРС пробы шахтной руды Бакальского РУ массой 10 т. Ниже рассмотрены результаты этих работ [175].

В испытаниях использовали промышленные рентгено радиометрические сепараторы марок СРФ 4–150 М и СРФ 2–20 производства ООО «РАДОС» (г. Красноярск), представляющие собой новое обога тельное оборудование. Оно включало сортировочную машину, питающий вибропитатель, сканирующую рентгеновскую установку, измерительно-управляющую систему (на основе ЭВМ) и исполни тельный механизм электромагнитного шибера типа.

Управление качеством и количеством (выходом) продуктов рентгено радиометрического обогащения производится порогом сепарации.

Высокая селективность и эффективность РРС обусловлена двумя факторами: высокой чувствительностью и информативностью рентгеновского излучения; достаточно высокой контрастностью сырья.

Поэтому, несмотря на низкую проникающую способность ха рактеристического рентгеновского излучения элементов (доли мм), основная информация о минералах (элементах) сосредоточена и по ступает от поверхности кусков.

Естественно, наличие на кусках глинистых примазок или шла-

мов снижает эффективность РРС, но в большинстве случаев удается получить приемлемые результаты. Вот почему при промышленной реализации РРС должны быть приняты все меры, способствующие уменьшению загрязнения кускового материала, очистке его при дроблении и грохочении.

В настоящих испытаниях настройка сепаратора на выделение кусков, содержащих повышенное количество железа, производилась по аналитическому параметру:

$$P_{Fe} = \frac{N_{Fe}}{N_s}, \quad (7.5)$$

где N_{Fe} — регистрируемое от куска характеристическое рентгеновское излучение (ХРИ) железа; N_s — регистрируемое от этого же куска рассеянное (вторичное) излучение первичного спектра источника рентгеновского облучения — портативного маломощного рентгеновского излучателя ПРАМ–50 М (специально изготовляемого для целей РРС фирмой ООО «Синтез–НПФ», г. Санкт–Петербург) с рентгеновской трубкой прострельного типа БХВ–10 (Re).

Аналитический параметр P_{Fe} представляет собой алгоритм, реализующий способ спектральных отношений, который наиболее полно учитывает изменение геометрических условий изменения (размер, форму куска, расстояние от датчика, отклонение от траектории) и способствует компенсации матричного эффекта (зависимость от изменения и взаимовлияния вещественного состава). Порог сепарации представляет собой задаваемое граничное значение аналитического параметра.

Выделенные при грохочении технологической пробы сидеритовой руды машинные классы пропускались через сепараторы по определенным схемам. Выбору порогов рентгенорадиометрической сепарации для обогащения всех классов крупности предшествовали предварительные исследования на кусковом материале (более 100 кусков),

в задачу которых входило определение порогов разделения с целью выделения фракций с различным содержанием железа. Было выбрано и рекомендовано для испытаний на сепараторе несколько порогов разделения для получения более полной и достоверной информации о возможностях рентгенорадиометрического обогащения применительно к данной пробе сидеритовой руды Бакальского рудоуправления.

Все продукты рентгенорадиометрической сепарации и грохочения подвергались предварительному взвешиванию на электронных весах (с целью определения их выхода). Хвосты РРС и класс крупностью 20–0 мм, выделенный при грохочении, подвергались проборазделке по схеме, представленной на рис. 7.5.

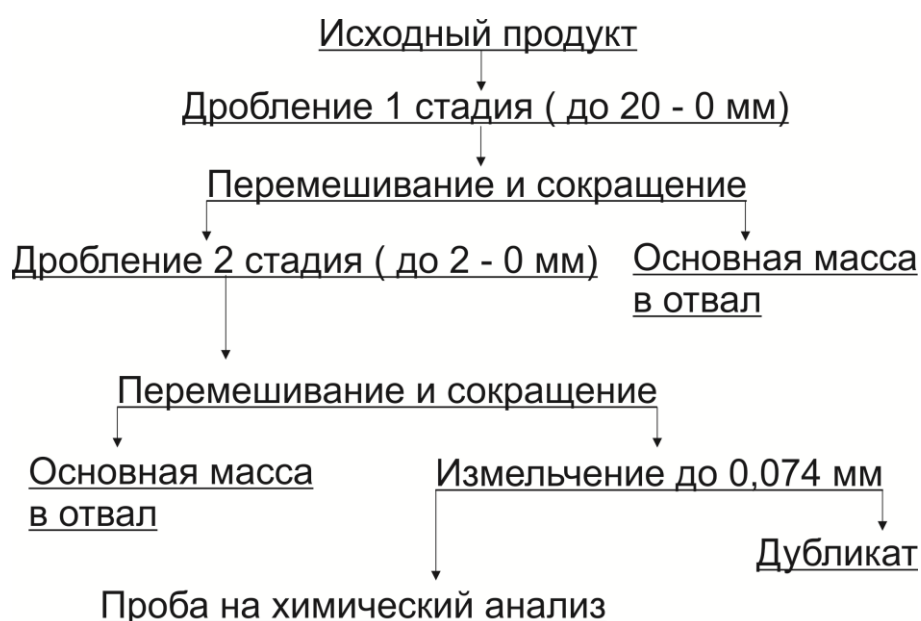


Рис. 7.5. Схема подготовки проб исходных руд и продуктов обогащения к химическому анализу

Хвосты сепарации поступали на 1 стадию дробления в промышленную щековую дробилку, установленную на площадке ЗАО НПК «Техноген», где происходило сокращение крупности материала до

20–0 мм. Затем дробленый материал подвергался тщательному перемешиванию и сокращению. Минимальная масса пробы определялась по формуле:

$$P = KD^2, \quad (7.6)$$

где K — коэффициент неравномерности, распределения минералов (элементов) в материале; D — размер максимального куска в отбираемой пробе, мм.

Отобранная после первой стадии дробления проба хвостов сепарации, также как и проба класса крупностью 20–0 мм выделенная из исходной руды грохочением, поступала на 2 стадию дробления в лабораторную щековую дробилку, где происходило их сокращение до крупности 2–0 мм. Затем дробленые до 2–0 мм пробы подвергались перемешиванию и сокращению. Производился отбор проб массой 400–500 г в соответствии с формулой:

$$p = 0,1 \cdot 2^2 = 0,4 \text{ кг.}$$

При этом основная масса материала после перемешивания и сокращения (отбора проб), полученная после 1 и 2 стадий дробления, направлялась в отвал.

Измельчение проб до крупности 0,074 мм проводили на дисковом истирателе, установленном на проборазделочном столе испытательного стенда. После измельчения от каждой пробы отбирались навески массой до 100 граммов каждая и отправлялись на химический анализ с целью определения в них основных компонентов. Оставшаяся масса материала измельченных проб использовалась в качестве дубликатов.

Концентраты и промпродукты, выделенные при РРС, были направлены на проборазделку по схеме, представленной на рис. 7.6, с целью получения продуктов крупностью 30–10 мм, необходимых для восстановительного обжига.

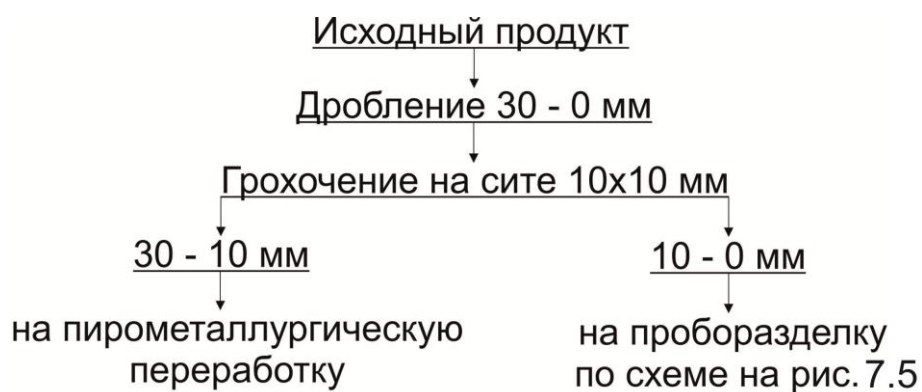


Рис. 7.6. Схема подготовки проб концентрата РРС к восстановительному обжигу

Все продукты грохочения взвешивали на электронных весах. Крупнокусковые фракции крупностью 30–10 мм от всех концентратов и промпродуктов, полученных при РРС, объединяли и направляли на опытно-промышленные испытания по их пирометаллургической переработке. Мелкие классы грохочения крупностью 10–0 мм направляли на последующую переработку, представленную на рис. 7.5. В отличие от нее материал после перемешивания направляли не в отвал, а на последующее восстановление во вращающейся печи.

На Бакальском РУ действуют три карьера и шахта «Сидеритовая». Среднее содержание железа в сидеритовой руде находится в пределах 30–31%. В ближайшее время намечается закрыть отработанные карьеры и полностью перейти к подземной добыче.

Средний химический состав карьерной и шахтной разновидностей сидеритовой руды представлены в табл. 7.23.

Из таблицы следует, что шахтная руда по сравнению с карьерной содержит существенно меньше железа (на 4%) из-за загрязнения алюмосиликатными сланцами. Меньшее содержание основного минерала сидероплезита определяет сокращение содержания в шахтной руде его составляющих: FeO, MgO и ПМПП. Из-за ухудшения качества шахтной руды ее использование для высокотемпературного восстановительного обжига не представляется возможным из-за

оплавления пустой породы. В связи с этим очевидна необходимость обогащения кусковой руды перед ее металлизацией. Поэтому для испытаний метода РРС были поставлены с Бакальского РУ две партии руды подземной добычи.

Таблица 7.23

Химический состав карьерной и шахтной сидеритовых руд

Вид руды	Содержание, %							
	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	S	ПМПП
Сидеритовая руда карьерной добычи	32,0	38,0	3,5	5,0	3,0	10,5	0,4	36,5
Сидеритовая руда шахтной добычи	28,2	34,0	2,05	10,0	5,0	9,0	0,4	34,0
Первая проба (партия) сидеритовой руды шахтной добычи	27,0	34,6	0,0	12,0	6,0	9,0	0,3	30,0
Вторая проба (партия) сидеритовой руды шахтной добычи	28,2	36,8	0,83	8,5	4,5	9,7	0,2	36,8

Обе партии по химическому составу приближались к средней пробе шахтной руды, как по содержанию железа ($Fe_{\text{общ}} = 27\text{--}28\%$), так и по содержанию оксида магния ($MgO = 9,0\text{--}10,5\%$). Следовательно, испытания по РРС поставленных обеих проб можно считать вполне представительными.

Опытно промышленные испытания проводили на производственном участке радиометрического обогащения ЗАО НПК «Техноген» по общепринятой методике, включающей:

- рудоподготовку сидеритовой руды с классификацией по крупности на машинные (300–200; 200–100; 100–40 и 40–20 мм) и не сепарируемые (20–0 мм) классы;
- предварительные исследования, включающие выбор порогов разделения и условий сепарации;

- проведение непосредственно сепарации при различных выбранных порогах рентгенорадиометрической сепарации;
- проборазделку с последовательной доводкой хвостов сепарации до порошковых навесок и определение в них основных компонентов методом химического анализа;
- проборазделку концентратов и промпродуктов сепарации с получением необходимого класса крупностью 30–10 мм для пирометаллургической переработки.

Все продукты классификации по крупности (грохочения) прошли стадию взвешивания на электронных весах с целью определения их выхода (табл. 7.24).

Таблица 7.24

Результаты классификации исходной пробы по крупности

Класс крупности, мм	Номер пробы	Выход	
		кг	%
300–200	1	1000	11,0
200–100	2	511	5,6
100–40	3	2533	27,7
40–20	4	1274	14,0
20–0	5	3810	41,7
Исходная проба	6	9128	100

Машинные классы (фракции крупностью 300–200; 200–100; 100–40 и 40–20 мм) были направлены на РРС на сепаратор марки СРФЧ–150М. Мелкая фракция сидеритовой руды крупностью 20–0 мм была подвергнута проборазделке по схеме, представленной на рис. 7.5 (исключая первую стадию дробления).

На первой стадии исследований были проведены эксперименты по выбору порогов разделения и режимов сепарации на относительно небольшой пробе руды крупностью 100–40 мм массой 212 кг.

В результате исследований характеристических рентгеновских

спектров отдельных кусков руды (до 100 штук) был определен алгоритм разделения и выбраны два порога РРС. В качестве алгоритма использовали соотношение (7.5). Экспериментально было выбрано два порога разделения $P_1 = 3,0$ и $P_2 = 5,5$.

После разделения на рентгенорадиометрическом сепараторе СРФЧ–150М пробы, отобранной для тестовых испытаний от класса крупностью 100–40 мм, на три продукта, производилось определение выхода каждого продукта путем взвешивания их на электронных весах.

Основные результаты тестовых испытаний по сепарации класса крупностью 100–40 мм представлены в табл. 7.25.

Таблица 7.25

***Результаты тестовых испытаний
рентгенорадиометрической сепарации
сидеритовой руды крупностью 100–40 мм***

Продукты сепарации	Выход продуктов		Содержание Fe, %	Извлечение Fe, %
	кг	%		
Концентрат	137	64,6	34,6	82,4
Промпродукт	26	12,3	28,3	12,8
Хвосты сепарции	49	23,1	5,6	4,8
Исходный класс 100–40 мм	212	100	27,1	100

Объединение концентрата и промпродукта сепарации позволяет получить обогащенный продукт, содержащий 33,6% железа, имеющего выход 76,9% и извлечение железа в него — 95,2%.

Проведено исследование влияния крупности руды на показатели процесса обогащения. Вначале исследовалась первая проба. Исходные данные по распределению ценных компонентов в продуктах РРС и несортируемом классе 20–0 мм с общим балансом по всей пробе

приведены в табл. 7.26. Здесь же указаны весовые характеристики продуктов, необходимые для оценки гранулометрического состава (определения относительных выходов).

Таблица 7.26

***Результаты анализа продуктов РРС сидеритовой руды
первой пробы (партии)***

Класс крупности, мм	Наименование продуктов	Масса, кг	Содержание, %			
			Fe _{общ}	FeO	MgO	ПМПП
300–150	Концентрат	615	35,3	46,5	8,67	32,7
	Промпродукт	431	32,3	42,4	9,70	33,1
	Хвосты	270	13,4	18,7	7,30	24,6
	Исходный	1316	29,8	39,4	8,73	31,2
150–40	Концентрат	674	33,9	46,0	9,00	32,6
	Промпродукт	346	33,4	44,0	9,28	32,5
	Хвосты	822	19,0	26,6	9,65	27,7
	Исходный	1842	27,2	37,0	9,34	30,4
40–20	Концентрат	205	34,3	45,3	9,33	33,3
	Промпродукт	162	32,9	43,3	7,79	30,9
	Хвосты	276	17,9	25,0	9,45	27,9
	Исходный	643	26,9	36,1	8,99	30,4
20–0	Продукт после грохочения	2105	23,8	29,8	8,29	28,0
20–0	Продукт с ко- лосникового грохота сепаратора	285	22,8	28,5	8,37	27,0
300–0	Исходная технологическая проба (баланс)	6191	26,4	34,6	8,77	29,6

Как следует из представленных данных при выбранных порогах РРС (P_1 и P_2) в концентраты и промпродукты РРС по всем машинным

классам выделена та часть руды, содержание железа в которой составляет 32–35%. Таким образом, и концентрат и промпродукт могут быть объединены и считаться единым обогащенным продуктом.

Хвосты РРС по качеству соответствуют пустой породе с содержанием железа от 13 до 19%, что было установлено также их визуальной оценкой. Анализ продуктов по содержанию FeO показывает, что и концентрат и промпродукт содержат практически полностью двухвалентное железо, соответствующее минеральной формуле сидерита.

Обобщенные показатели по выходу объединенного обогащенного (концентрат и промпродукт) продукта и хвостов для всех исследованных фракций, а также данные по зависимостям показателей РРС и содержания железа в продуктах обогащения от средней крупности выделенных фракций позволяют заключить следующее. По мере снижения крупности содержание железа существенно снижается с 30% во фракции 300–150 мм до 23,5% в отсевах 20–0 мм. Это связано с различной твердостью непосредственно рудного материала, сидероплезита, и кремний-алюминатных сланцев, составляющих основу пустой породы. Последние имеют значительно меньшую прочность, чем сидероплезит и при первичном дроблении в щековой дробилке сосредотачиваются преимущественно в мелком классе. Несмотря на это, концентраты РРС различных фракций практически не отличались друг от друга и содержание железа в них находилось на уровне 34%. Следовательно, эффективность разделения полезного минерала и пустой породы на рентгенометрическом сепараторе достаточно высокая и при увеличении числа кусков сланцев в средних и мелких фракциях они не попадают в концентрат. Однако обеднение исходной руды по мере снижения крупности существенно отражается на показателях обогащения. Выход концентрата снизился с 80% в классе 300–150 мм до 55% в классах 150–40 и 40–20 мм, а содержание железа в хвостах увеличивается с 13 до 20%. Естественно, что рост железа в хвостах с одновременным увеличением их количества сопровождается дополнительными потерями железа, которые достигают 30% при

обогащении мелкого класса 40–20 мм. В то же время потери железа при сепарации фракции 300–150 мм не превышают 10%.

В среднем объединенные показатели РРС по общему машинному классу 300–20 мм показывают, что в обогащенный продукт выделяется 64,4% качественной сидеритовой руды от класса или 41,4% от исходной. В этот продукт извлекается больше 50% Fe (52,6%), в несортируемом классе 20–0 мм остается около 32% Fe (по извлечению), для которого требуется, естественно, и другой метод обогащения.

По гранулометрическому составу, учитывая достаточно высокий (около 65%) выход крупных классов > 20 мм, руда вполне пригодна для покусковой сепарции. Однако, учитывая существенное снижение эффективности обогащения фракции со средним размером частиц 30 мм, при внедрении метода РРС целесообразно ограничиться машинными классами 250–100 и 100–30 мм. Для фракции 30–0 мм авторами была предложена технологическая схема обогащения в полях высокой напряженности.

Вторая обогащенная проба отличалась от вышерассмотренной (первой) более высоким содержанием железа 27,2% против 26,5%, пониженным содержанием кремнезема 6,0% против 12,0% и повышенным содержанием ПМПП (потери массы при прокаливании). Это свидетельствует о том, что содержание основного материала, сидероплезита, во второй пробе выше, а содержание железа, входящего в состав кремнистых сланцев и гетита — ниже. Сказанное должно отразиться на показателях обогащения. Анализ показателей обогащения по второй пробе и сравнения их с показателями по первой пробе показал, что тенденция снижения содержания железа для мелких фракций сохранилась, однако разница между фракциями 300–150 и 20–0 мм сократилась с 6% (первая проба) до 4% (вторая проба). Обогащение второй пробы с преимущественно сидероплезитовым составом проходило более эффективно. Потери железа с хвостами для средних и мелких классов были в 2–3 раза ниже, чем в первой пробе и не превышали 4,5%. Этот результат достигнут за счет существенного снижения содержания железа в отвальных хвостах, с 17,7% (первая

проба) до 8,9% (вторая проба). Необходимо отметить, что довольно низкие потери железа достигнуты при достаточно хорошем качестве концентрата РРС, содержание железа в котором находилось на уровне 33–34% достаточном для восстановительного обжига в шахтных печах.

Таким образом, проведенные испытания по обогащению кусковых фракций руд шахтной добычи с исходным содержанием железа 26,5–27,2% показали эффективность использования РРС как с точки зрения низких потерь железа (не более 10%), так и качества концентратов ($Fe_{\text{общ}} = 33\text{--}34\%$). Это позволяет рекомендовать РРС к использованию на Бакальском РУ после проведения соответствующих испытаний.

Для достижения необходимых показателей при подготовке сидеритовой руды к металлизации была предложена технологическая схема, обеспечивающая получение концентрата РРС крупностью 30–10 мм с содержанием 35% Fe и его выходе равном 60% или 1,5 млн. т в год. Выделяющиеся при обогащении отсеvy в количестве 20% с содержанием железа 25% рекомендуется после обогащения в полях высокой напряженности подвергать металлизации совместно с богатыми отсевами, выделяющимися при дроблении концентрата РРС во вращающихся печах или в печах с вращающимся подом. Отвальные сухие хвосты, содержащие 15% Fe, намечено складировать аналогично существующим на Бакальском РУ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ахлюстина А.И., Сулова Л.П., Жуковский Г.В. Состояние и перспективы рудоподготовки сидеритовых руд Бакальского месторождения. В сб.: научных работ института Уралмеханобр, 1975. Вып. 3. С. 54–58.
2. Зорин И.П. Перспективы развития разработки бакальских месторождений сидеритов на Южном Урале. В кн.: Современное состояние и перспективы развития сырьевой базы черной металлургии Урала. М.: 1970. С. 59–80.
3. Белянкин Д.С., Лапин В.В. К минералогии и химии железных руд и вмещающих их горных пород Бакальского месторождения на Южном Урале. В сб. трудов конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия. М.Л: 1933. С. 139–150.
4. Сергеев О.П. Пути использования бедных бакальских сидеритов // Горный журнал, 1953. № 3. С. 3–5.
5. Малахов А.Е., Булатов Д.И. О составе карбонатных железных руд Бакала. В сб. научных работ Свердловского горного института им. В.В. Вахрушева, 1960. Вып. 37. С. 47–58.
6. Белоусова М.И. Особенности вещественного состава бакальских карбонатных руд. В сб. научных работ института Уралмеханобр, 1957. Вып. 1. С. 129–141.
7. Яницкий А.Л., Сергеев О.П. Бакальские железорудные месторождения и их генезис. В сб. научных работ института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, 1962. Вып. 73. С. 111.
8. Тимесков В.А. Минералогия карбонатных пород Бакальского железорудного месторождения на Южном Урале. Казань: изд. Казанского университета. 1963. 214 с.
9. Ахлюстина А.И., Жуковский Г.В., Квасков А.П. Технологическая классификация карбонатных железных руд Бакальского месторождения. В сб. научных работ института Уралмеханобр,

1972. Вып. 18. С. 37–43.

10. Гарань М.И. Геологическое строение и полезные ископаемые Бакало-Саткинского района. В кн.: Вопросы развития бакальской рудной базы. Свердловск, 1957. С. 23–55.
11. Малахов А.Е., Булатов Д.И. Определение карбонатных минералов Бакала реакциями окрашивания // Зап. Всес. минерал. об-ва, 1958. Серия 2. Часть 87. № 4. С. 501–503.
12. Малахов А.Е., Булатов Д.И. Термоаналитическая характеристика карбонатных руд Бакала. В сб. научных работ Свердловского горного института им. В.В. Вахрушева, 1960. Вып. 35. С. 85–93.
13. Белоусова М.И. Исследование термической диссоциации карбонатов железа Бакальского месторождения и свойств продуктов, получающихся в результате этого процесса. В сб. научных работ института Уралмеханобр, 1962. Вып. 9. С. 68–84.
14. Миропольский Л.М. К изучению Бакальских железорудных месторождений на Южном Урале. В сб. научных работ Казанского гос. университета, 1931. Книга 2. Том 91. Вып. 1. С. 78–99.
15. Земятченский П.А. О генезисе железных руд на Урале // Зап. мин. об-ва, 1900. Том 38. Вып. 2. С. 447.
16. Самойлов Я.В. Углекислые минералы Бакальских рудников в Южном Урале // Зап. мин. об-ва, 1900. Том 38. Вып. 2. С. 313–322.
17. Заварицкий А.Н. К вопросу о происхождении железных руд Бакала. В сб. научных работ института геол. наук АН СССР, 1939. Вып. 13. № 2. С. 20–25.
18. Мокшанов Г.М. Бакальское железорудное месторождение. В кн.: Минеральные ресурсы Урала. Свердловск, 1934. С. 67–68.
19. Сергеев О.П. Геологическая изученность Бакальских месторождений и перспективы их разведки в шестой пятилетке. В кн.: Вопросы развития бакальской рудной базы. Свердловск, 1957. С. 9–22.
20. Соловьев Ю.С. Диабазы Бакала и их отношение к рудной минерализации // Зап. мин. об-ва, 1951. Серия 2. Часть 80. № 4.

С. 273–282.

21. Наливкин Д.В. Об условиях образования древних немых толщ западного склона Южного Урала // Известия Всес. геологоразвед. объедин., 1931. № 70. С. 50.
22. Малахов А.Е. Основные вопросы геологии Бакала. В кн.: Вопросы развития бакальской рудной базы. Свердловск, 1957. С. 56–84.
23. Старостина З.М. Об условиях размещения сидеритовых руд во вмещающих породах Бакальской группы месторождений (Южный Урал) // Известия АН СССР, серия геолог. 1959. № 7. С. 40–59.
24. О положении бакальских сидеритов во вмещающих породах / Н.В. Гринштейн, Ю.А. Давыденко, О.П. Сергеев, В.А. Тимесков // Известия АН СССР, серия геолог., 1960. № 7. С. 95–98.
25. Старостина З.М. О бакальских сидеритах // Известия АН СССР, 1960. № 9. С. 117–121.
26. Пустовалов Л.В. Краткая характеристика главнейших типов осадочных железных руд. В кн.: Железорудная база черной металлургии СССР. М.: 1957.
27. Muhl O. Erfahrungsbericht über die Schwertrübe–Lyklonanlage an Steirischen Erzberg // Berg–und Hüttenmannische Monatshefte. 1981. Bd 126. № 8. S. 344–348.
28. Karoli A. Moznosti Ldokonalenia technodgie up ravy Sideritovej rudy vzavode LB Rudnany // Rudy. 1983. R. 31. № 3. S. 75–79.
29. Шинкоренко С.Ф., Белецкий Е.П., Ширяев А.А. Справочник по обогащению руд черных металлов. М.: Недра, 1980. 527 с.
30. Мажерак С., Мажеркова А. Применение магнетизирующего обжига руды Нижней Сланы при ее обогащении // Металлургия. Сер. 15В. Производство чугуна и стали. РЖ. 1983. № 2. С. 9. Ref. op.: Majercak S., Majercakova A. Ausnutzung der Vorreduktion bei der Erraufbereitung in Nizna Slana // Zb. ved.ps. VST Kosiciach. 1978(1981). S. 251–252.

31. Остапенко П.Е. Обогащение железных руд. М.: Недра, 1977. 272 с.
32. Жунев А.Г., Юрьев Б.П., Бланк М.Э. Интенсификация процессов обжига и агломерации сидеритовых руд // Бюллетень Черметинформация. Черная металлургия, 1988. № 3. С. 2–13.
33. Лейбович М.М. Изучение разложения и восстановления сидеритов Бакальского месторождения // Металлург, 1936. № 2. С. 78–88.
34. Кочин М.Ф. Использование бакальских сидеритов // Бюллетень ЦИИМП, 1948. № 24 (116). С. 1–12.
35. Кочин М.Ф. Руды Бакала, подготовка их к плавке и пути использования. В кн.: Вопросы развития бакальской рудной базы. Свердловск. 1957. С. 211–222.
36. Кочин М.Ф., Кащенко Д.С., Адарюков Г.И. Плавка сырых бакальских сидеритов // Сталь, 1950. № 5. С. 400–408.
37. Вяткин Г.П., Гаврилюк Л.Я., Жунев А.Г. Использование подготовленных бакальских сидеритов в доменной плавке. В сб.: Теория и практика металлургии. Челябинск: НИИМ, 1966. Вып. 8. С. 10–19.
38. Семик И.П. Исследование вязкости и плавкости высокомагнезиальных шлаков системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$ // Сталь, 1949. № 1. С. 18–33.
39. Семик И.П. Исследование обессеривающей способности высокомагнезиальных доменных шлаков // Сталь, 1949. № 4. С. 300–306.
40. Шибоков М.А. Об освоении бакальских сидеритовых руд // Горный журнал, 1949. № 1. С. 11–13.
41. Holgate J., Walton R. Blast Furnace practice in Natal I. Iron St. Inst., 1928. 1, 226.
42. Загорулько А.И. Использование шпатовых железняков Южного Урала // Сталь, 1952. № 4. С. 304–310.
43. Попов А.П., Попов Ю.А., Шапошников А.К. Выплавка доменного ферросилиция из бакальских руд // Сталь, 1954. № 11. С. 975.

44. Доменные плавки на высокомагнезиальных шлаках / Б.А. Савельев, А.Г. Жунев, А.И. Виноградов, А.И. Юферев // Бюллетень ЦНИИЧМ, 1962. № 10. С. 6–9.
45. Опытные доменные плавки подготовленных бакальских сидеритов с получением высокомагнезиальных шлаков / Г.П. Вяткин, Л.Я. Гаврилюк, А.Г. Жунев и др. // Сталь, 1966. № 1. С. 17–21.
46. Жунев А.Г., Федоренко Н.В., Шумаков Н.С. Подготовка сидеритовых руд к плавке в доменных печах // Бюллетень ЦНИИ и ТЭИ ЧМ, 1967. № 4. С. 1–4.
47. Жунев А.Г. Исследование высокотемпературного обжига бакальских сидеритов и применение обожженных сидеритов в доменной плавке. Кандидатская диссертация. Челябинск: НИИМ, 1964. 133 с.
48. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. М.: Metallurgy, 1997. 432 с.
49. Ермолаев В.В. Использование в доменной плавке бакальских сидеритовых руд. Кандидатская диссертация. Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова, 1976. 118 с.
50. Подготовка сидеритовых руд и их использование в доменной плавке / Н.В. Федоренко, А.Г. Жунев, Б.Н. Зверев и др. // Сталь, 1978. № 7. С. 580–582.
51. Шумаков Н.С. Изучение возможности и разработка технологии пирометаллургического обогащения бакальских сидеритов // Сталь, 1968. № 5. С. 408.
52. Шумаков Н.С. Получение металлизированного концентрата из сидеритовых руд Бакальского месторождения // Комплексное использование минерального сырья, 1990. № 4. С. 52–55.
53. Экспериментальное изучение кинетики процесса восстановительного обжига сидеритовой руды / М.Э. Бланк, Б.А. Боковиков, Т.Д. Трапезникова, Б.П. Юрьев. В кн.: Теплотехнические исследования процессов и агрегатов в черной металлургии. М.: Metallurgy, 1986. С. 9–12.

54. Бланк М.Э., Червоткин В.В., Кончаковский В.Р. Разработка нового способа металлизации железорудного сырья в шахтных печах с оборотным циклом водорода. В сб.: научных трудов ВНИИМТ. Свердловск: 1982. С. 22–26.
55. Теория металлизации железорудного сырья / Ю.С. Юсфин, В.В. Даньшин, Н.Ф. Пашков, В.А. Питателев. М.: 1982. 256 с.
56. Вусихис А.С. Термообработка и пирометаллургическое обогащение сидеритовой руды. Кандидатская диссертация. Екатеринбург: институт металлургии РАН, Уральское отделение, 1994. 113 с.
57. Тациенко П.А. Подготовка труднообогатимых железных руд. М.: Недра, 1979. 208 с.
58. Жунев А.Г., Колесанов Ф.Ф. К вопросу об удалении серы при обжиге сидеритов Бакальского месторождения // Сталь, 1965. № 9. С. 791–794.
59. Емельянов В.А., Кацман В.Х. Влияние скорости нагрева на кинетику восстановления железорудных материалов // Известия вузов. Черная металлургия, 1989. № 11. С. 16–20.
60. Лыков А.В. Теплообмен. М.: Энергия, 1978. 480 с.
61. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
62. Панасюк А.Д., Фоменко В.С., Глебова Г.Г. Стойкость неметаллических материалов в расплавах. Киев: Наукова думка, 1986. 352 с.
63. Исследование структурных параметров окатышей, металлизированных при высоких температурах / Н.С. Шумаков, М.П. Авдонина, Л.И. Леонтьев, С.Г. Майзель // Комплексное использование минерального сырья, 1993. № 2. С. 71–75.
64. Бланк М.Э., Червоткин В.В., Кончаковский В.Р. Разработка и исследование двухстадийного способа металлизации железорудного сырья в трехзонной шахтной печи. В кн.: Теория и практика прямого получения железа. М.: Наука, 1986. С. 207–211.

65. Юрьев Б.П., Шацилло В.В., Меламуд С.Г. Методика учета тепловых эффектов реакций, протекающих в обжигаемом слое сидеритовой руды, при определении оптимального расхода топлива в шахтной печи // Известия вузов. Черная металлургия, 2008. № 8. С 3–5.
66. Гребнев С.К., Васютинский Н.А., Васютинская Л.И. О природе ферромагнитных продуктов окисления сидеритов // Прикладная химия, 1961. Том 34. Вып. 8. С. 1690–1695.
67. Берг Л.Г., Буздов К.А. Синтез карбонатов закиси железа и его термическая диссоциация // ЖНХ, 1961. Том 6. Вып. 9. С. 2003–2008.
68. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. М: Металлургиздат, 1956. 515 с.
69. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть первая. Свердловск: Металлургиздат. Свердловское отделение, 1962. 671 с.
70. Байков А.А., Тумарев А.С. Разложение природных углекислых солей при нагревании // Известия АН СССР, 1937. С. 565–592.
71. Кармазин В.И. Разложение сидерита при обжиге и его свойства как восстановителя // Теория и практика металлургии, 1936. № 10. С. 1–7.
72. Kubas Z., Szatkonicz M. Kompleksowe badania kinetyki procesu termicznego rozkladu rudy Syderytowej // Zeszyty nauk. AGH. 1973. № 367. S. 123–136.
73. Продан Г.А., Павлюченко М.М. Исследование разложения сидерита. В сб.: Гетерогенные химические реакции. Минск: Наука и техника, 1965. С. 64–69.
74. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
75. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука. 1970. 720 с.
76. Ахлюстина А.И. Кинетика и влияние температуры и крупности на продолжительность обжига сидероплезита // Известия вузов.

- Горный журнал, 1969. № 10. С. 159–164.
77. Продан Г.А., Павлюченко М.М. О механизме реакции термической диссоциации твердых веществ. Сообщение 1. Формальная кинетика и механизм. В сб.: Гетерогенные химические реакции. Минск: Наука и техника, 1965. С. 20–43
78. Ахлюстина Н.В. Магнетизация продуктов обжига железосодержащих карбонатов и совершенствование технологии их обогащения. Кандидатская диссертация. Свердловск: Горный институт им. В.В. Вахрушева, 1982. 268 с.
79. Поведение сидерита в процессе обжига / М.М. Гольдман, Л.П. Ни, А.И. Ардашева, Т.Б. Турсунбаев // Известия вузов. Цветная металлургия, 1977. № 3. С. 41–44.
80. Ерофеев Б.В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ // Доклады АН СССР, 1946. Том 52. № 6. С. 515–518.
81. Чуркин А.С., Юрьев Б.П., Юрьев В.Б. Термодинамический анализ твердых растворов карбонатов железа и магния // Известия вузов. Черная металлургия. 1990. № 6. С. 7–8
82. Справочник химика. Том 1 / Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, М.Е. Позин и др. Л.: Химия, 1971. 1072 с.
83. Рябин В.А., Остроумов М.Я., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник: Л.: Химия, 1977. 392 с.
84. Ахлюстина Н.В. Влияние химико-минералогического состава сидерита и сидероплезита на температуру начала разложения // Известия вузов. Горный журнал, 1979. № 8. С. 135–138.
85. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. Свердловск: Металлургия, 1955. 163 с.
86. Евстигнеева М.М., Бундель А.А., Кондаков Б.В. // ЖФХ, 1969. Том 43. Вып. 10. С. 2613–2614.
87. Исаев С.И. Курс химической термодинамики. М.: Машиностроение, 1975. 255 с.
88. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 599 с.

89. Мучник Г.Ф., Рубошов И.Б. Методы теории теплообмена. Часть первая. М.: Высшая школа, 1970. 288 с.
90. Юрьев Б.П., Хомутинин В.С., Швыдкий В.С., Жунев А.Г. Расчет длительности нагрева сидеритовой руды при фазовых превращениях // Металлы, 1985. № 3. С. 13–21.
91. Юрьев Б.П. Методика расчета времени нагрева сидеритовой руды при фазовых превращениях // Известия вузов. Черная металлургия, 2011. № 3. С. 61–64.
92. Изучение теплофизических характеристик сидеритовых руд и продуктов их обжига. Сообщение 1 / Б.П. Юрьев, В.С. Хомутинин, А.Г. Жунев и др. // Известия вузов. Черная металлургия, 1980. № 1. С. 21–24.
93. Изучение теплофизических характеристик сидеритовых руд и продуктов их обжига. Сообщение 2 / Б.П. Юрьев, В.С. Хомутинин, А.Г. Жунев и др. // Известия вузов. Черная металлургия. 1980. № 11. С. 34–36.
94. Юрьев Б.П., Меламуд С.Г., Шацилло В.В. Изучение кинетики процессов восстановительного и окислительного обжига сидеритовой руды // Черная металлургия: Бюл. ин-та «Черметинформация», 2007. Вып. 5. С. 29–33.
95. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. 263 с.
96. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Издательство АН СССР, 1958. 686 с.
97. Зельдович Я.Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале // ЖФХ, 1939. Том 13. Вып. 2. С. 163–168.
98. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
99. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Часть первая. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. 415 с.
100. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Часть вторая. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 275 с.

101. Тихонов А.И., Чучмарев С.К., Смирнов В.И. Кинетические закономерности окисления низшего сульфида никеля в кипящем слое // Доклады АН СССР, 1965. Том 163. № 3. С. 686–689.
102. Тихонов А.И., Чучмарев С.К., Смирнов В.И. О кинетике десульфурации никелевого файнштейна в кипящем слое // Доклады АН СССР, 1966. Том 168. № 4. С. 867–870.
103. Казеев С.А. Кинетические основы металлургических процессов. М.: Металлургиздат, 1946. 291 с.
104. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М.: 1969. 576 с.
105. Тепло- и массообмен в плотном слое / Б.И. Китаев, В.Н. Тимофеев, Б.А. Боковиков и др. М.: Металлургия, 1972. 432 с.
106. Юрьев Б.П., Костоусова Т.И. Исследование свойств сидеритовой руды и продуктов ее обжига в процессе термообработки // Известия вузов. Черная металлургия, 1999. № 3. С. 17–23.
107. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Гостехиздат. 1950. 956 с.
108. Юрьев Б.П., Костоусова Т.И. Разработка и усовершенствование методов определения форм проявления марганца в бакальских сидеритовых рудах и продуктах их обжига и окускования // Заводская лаборатория, 1998. № 12. С. 10–13.
109. Тумарев А.С. Комплексное восстановление и окисление элементов. В кн.: Проблемы металлургии. М.: 1953. С. 33–63.
110. Гамаюров А.И., Неясов А.Г. Офлюсованный агломерат с повышенным содержанием магнезии // Сталь, 1957. № 1. С. 20–24.
111. Якубцинер Н.М. Влияние содержания магнезии в агломерате на его восстановимость. В сб. научных работ Ленинградского политехнического института им. М.И. Калинина, 1960. № 212. С. 159–161.
112. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Промстройиздат, 1951. 615 с.
113. Банных А.М., Неясов А.Г. Влияние восстановимости самоплавкого агломерата на работу доменной печи // Сталь, 1955. № 11. С. 963–968.
114. Якубцинер Н.М., Некрасов И.А. Самоплавкий агломерат из

- криворожских руд // Сталь, 1952. № 6. С. 497–505.
115. Банных А.М., Якобсон А.П. Самоплавкий агломерат и работа на нем доменных печей // Сталь, 1953. № 4. С. 306–312.
116. Штейнхауэр О. и Шеферс В. Использование доломита при выплавке передельного чугуна и его влияние на пригодность образующегося шлака для строительства дорог // Черные металлы, 1963. № 1 и № 2. С. 11–20.
117. Хохлов Д.Г. Офлюсованный агломерат с повышенным содержанием магнезии // Metallurg, 1961. № 1. С. 4–5.
118. Хохлов Д.Г. Условия выгорания серы в процессе агломерации // Сталь, 1961. № 3. С. 193–197.
119. Освоение технологии производства магнезиально-марганцовистого офлюсованного агломерата и выплавка чугуна на нем. / Б.Н. Старшинов, А.Е. Лебедев, Ю.А. Орлов и др. // Сталь, 1969. № 10. С. 878–881.
120. Работа доменных печей на магнезиально-глиноземистых шлаках при плавке агломерата из концентратов руд Тейского месторождения / М.С. Кудояров, П.Г. Жигулев, М.С. Быков и др. // Сталь, 1969. № 5. С. 393–397.
121. Кочин М.Ф. Особенности спекания шпатовых железняков // Сталь, 1953. № 1. С. 25–31.
122. Вегман Е.Ф. Окускование руд и концентратов. М.: Metallurgiya, 1968. 259 с.
123. Хохлов Д.Г. Якобсон А.П. Производство офлюсованного агломерата. Свердловск: Metallurgizdat, 1959. 160 с.
124. Юрьев Б.П., Жунев А.Г. Особенности агломерации бакальских сидеритовых руд // Сталь, 1999. № 1. С. 5–10.
125. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1971. 284 с.
126. Жунев А.Г., Юрьев Б.П. Особенности спекания бакальских сидеритовых руд // Сталь, 2010. № 7. С. 10–13.
127. Сигов А.А., Шурхал В.А. Агломерационный процесс. Киев:

- Техника, 1969. 232 с.
128. Опыт работы агломерационной фабрики Бакальского рудоправления / Г.А. Пермяков, Е.С. Гусев, В.А. Морозов и др. // *Металлург*, 1976. № 3 С. 16–18.
 129. Парфенов А.М. Основы агломерации железных руд. М: Металлургиздат, 1961. 320 с.
 130. Пути повышения интенсивности агломерационного процесса и улучшения качества агломерата при спекании тонкоизмельченных концентратов / Г.В. Коршиков, Е.В. Невмержицкий, М.А. Хайков и др. // *Сталь*, 1974. № 8. С. 675–682.
 131. Коршиков Г.В., Невмержицкий Е.В. Закономерности формирования структуры и текстуры агломерационной шихты при окомковании // *Сталь*, 1975. № 7. С. 580–584.
 132. Основные закономерности повышения эффективности агломерационного производства при спекании шихты с высоким содержанием тонкозернистых концентратов / Г.В. Коршиков, В.Г. Власов, Е.В. Невмержицкий и др. // *Сталь*, 1979. № 1. С. 741–744.
 133. Каплун Л.И. Исследование окислительно-восстановительных процессов при агломерации железорудных материалов. Кандидатская диссертация. Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова, 1977. 169 с.
 134. Братчиков С.Г. Теплофизические основы процесса агломерации. Докторская диссертация. Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова, 1965. 380 с.
 135. Лизин Ю.Ф. Разработка и практическая реализация технологии совместной подготовки топлива и известняка с компонентами агломерационной шихты к спеканию. Кандидатская диссертация. Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова, 1985. 157 с.
 136. Меламуд С.Г., Юрьев Б.П. Исследование процесса горения коксовой мелочи при агломерации сидеритовой руды // *Металлы*, 1999. № 6. С. 10–15.
 137. Табунщиков Н.П. Производство извести. М.: Химия, 1974. 240 с.

138. Монастырев А.В., Александров А.В. Печи для производства извести: Справочник. М.: Metallurgy, 1979. 232 с.
139. Бланк М.Э., Жунев А.Г., Юрьев Б.П. Обжиг сидеритовой руды в шахтной печи // Metallurg, 1985. № 9. С. 12–14.
140. Юрьев Б.П., Меламуд С.Г., Шацилло В.В. Влияние конструктивных и режимных параметров работы шахтных печей на свойства сидеритовой руды и продуктов ее обжига // Черная металлургия: Бюл. ин-та «Черметинформация», 2006. Вып. 9. С. 16–33.
141. Юрьев Б.П., Гольцев В.А. Влияние состава сидеритовой руды, конструктивных и режимных факторов на показатели работы шахтных печей // Сталь, 2013. № 4. С. 6–10.
142. Бланк М.Э., Жунев А.Г., Юрьев Б.П. Влияние вещественного состава исходной сидеритовой руды на показатели работы шахтных печей // Известия вузов. Черная металлургия, 1986. № 6. С. 32–35.
143. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. М.: Metallurgy, 1982. 392 с.
144. Жунев А.Г., Юрьев Б.П. Особенности десульфурации при обжиге бакальских сидеритовых руд // Сталь. 2009. № 12. С. 12–16.
145. Юрьев Б.П., Шацилло В.В., Меламуд С.Г. Методика определения расхода твердого топлива на обжиг сидеритовых руд в различных газовых средах // Известия вузов. Черная металлургия, 2008. № 2. С. 8–11.
146. Краткий справочник физико-химических величин / Под общ. ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. 200 с.
147. Казанцев Е.И. Промышленные печи. Справочное руководство для расчетов и проектирования. М: Metallurgy, 1975. 368 с.
148. Богданди Л.Ф., Энгель В.Ю. Восстановление железных руд. М.: Metallurgy, 1971. 518 с.
149. Любан А.П. Анализ явлений доменного процесса. М.: Metallurgizdat, 1962. 532 с.
150. Основы практической теории горения / В.В. Померанцев, К.М.

- Арефьев, Д.Б. Ахмедов и др. Л.: Энергия, 1973. 263 с.
151. Юрьев Б.П., Хомутинин В.С., Жунев А.Г. Изучение процесса обжига сидеритовой руды при слоевом сжигании твердого топлива // Известия вузов. Черная металлургия, 1984. № 11. С. 22–26.
 152. Юрьев Б.П., Меламуд С.Г. Технология обжига сидеритовой руды с использованием твердого топлива // Сталь, 2012. № 7. С. 2–4.
 153. Изменение теплоемкости железорудных окатышей в процессе окислительного обжига / С.Г. Братчиков, Б.П. Юрьев, Г.М. Майзель, И.Г. Топорищев // Известия вузов. Черная металлургия, 1971. № 4. С. 32–34.
 154. Абзалов В.М. Теплотехническое исследование обжига качканарских окатышей. Кандидатская диссертация. Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова, 1975. 177 с.
 155. Осиновская Л.Л., Братчиков, С.Г., Юрьев Б.П. Изменение энтальпии и теплоемкости доменных шлаков в процессе их термической обработки // Известия вузов. Черная металлургия, 1974. № 2. С. 35–39.
 156. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Часть 2. М.: Издание МГУ, 1966. 434 с.
 157. Юрьев Б.П. Определение теплоемкости металлургического сырья по результатам измерения энтальпии // Известия вузов. Черная металлургия, 1998. № 12. С. 63–67.
 158. Юрьев Б.П. Метод определения теплофизических свойств железорудных материалов // Известия вузов. Черная металлургия, 1996. № 10. С. 49–53.
 159. Теплотехника окускования железорудного сырья / С.Г. Братчиков, Ю.А. Берман, Я.Л. Белоцерковский и др. М.: Металлургия, 1970. 342 с.
 160. Рафалович И.М., Денисова И.А. Определение теплофизических свойств металлургических материалов. М.: Металлургия, 1971. 160 с.

161. Методы определения теплопроводности и температуропроводности / А.Г. Шашков, Г.М. Волохов, Т.Н. Абраменко и др. М.: Энергия, 1973. 336 с.
162. Особенности измерения температуропроводности методом регулярного режима с учетом ее зависимости от температуры / Ю.Г. Ярошенко, В.С. Хомутинин, Б.П. Юрьев, В.С. Швыдкий // Известия АН СССР. Металлы, 1977. № 1. С. 70–73.
163. Юрьев Б.П. Методика определения температуропроводности материалов в условиях нестационарной теплопроводности // Известия вузов. Черная металлургия, 2011. № 12. С. 26–28.
164. Разработка технологии производства магнезиального агломерата с использованием в шихте бакальского концентрата обожженной сидеритовой руды / С.Г. Меламуд, В.В. Шацилло, Б.П. Юрьев, С.А. Загайнов, Д.Н. Волков, В.П. Бобров // Черная металлургия: Бюл. ин-та «Черметинформация», 2006. № 5. С. 17–29.
165. Меламуд С.Г., Шацилло В.В., Юрьев Б.П., Загайнов С.А. Использование концентрата обожженной сидеритовой руды при производстве магнезиального агломерата // Сталь, 2013. № 7. С. 2–7.
166. Меламуд С.Г., Юрьев Б.П. Разработка технологии доменной плавки на разноосновном железорудном сырье // Бюллетень ЦНИИ и ТЭИ, 2000. № 1–2. С. 35–39.
167. Исследование влияния соотношения магнезиального агломерата и неофлюсованных окатышей на показатели доменной плавки передельного чугуна / С.Г. Меламуд, С.А. Загайнов, В.В. Шацилло, Б.П. Юрьев // Черная металлургия: Бюл. ин-та «Черметинформация», 2006. № 7. С. 15–20.
168. Коротич В.И., Братчиков С.Г. Металлургия черных металлов. М.: Металлургия, 1987. 240 с.
169. Ефименко Г.Г., Гиммельфарб А.Л., Левченко В.Е. Металлургия чугуна. Киев: Вища школа, 1974. 488 с.
170. Разработка технологии углеродотермической металлизации

- бакальских сидеритовых руд / С.Г. Меламуд В.В. Шацилло, И.А. Дудчук, Е.В. Братыгин, Б.П. Юрьев // Сталь, 2010. № 12. С. 6–9.
171. Разработка технологии обогащения металлизированной сидеритовой руды с получением концентрата для выплавки электро- стали / С.Г. Меламуд, В.В. Шацилло, И.А. Дудчук, А.А. Мушке- тов, Е.В. Братыгин, Б.П. Юрьев // Сталь, 2011. № 6. С. 4–9.
172. Технология восстановительного обжига сырой и обожженной сидеритовой руды для получения вюститного продукта / С.Г. Меламуд, В.В. Шацилло, Б.П. Юрьев, С.А. Загайнов // Сталь, 2013. № 2. С. 8–11.
173. Загайнов С.А., Юрьев Б.П. Обоганительные процессы и устрой- ства для их реализации. Екатеринбург: УрФУ, 2012. 110 с.
174. Меламуд С.Г., Дудчук И.А., Юрьев Б.П. Разработка технологии обогащения отсеков сидеритовой руды шахтной добычи // Сталь, 2014. № 9. С. 5–8.
175. Разработка технологии рентгенорадиометрической сепарации кусковых сидеритовых руд / С.Г. Меламуд, И.А. Дудчук, В.В. Шацилло, Б.П. Юрьев // Сталь, 2015. № 2. С. 2–6.

Научное издание

***Юрьев Борис Петрович
Меламуд Самуил Григорьевич
Спирин Николай Александрович
Шацилло Виталий Владиславович***

**Технологические и теплотехнические
основы подготовки сидеритовых руд
к металлургическим переделам**

Ответственный за выпуск
доц., канд. техн. наук Б.П. Юрьев

Технический редактор О.Е. Пагина
Компьютерная верстка О.Е. Пагина
Дизайн обложки Ю.В. Бессонова

Подписано в печать 01.07.2016.
Формат 60х84/16. Бумага 80 г/м². Печать цифровая.
Усл. изд. л. 22,5. Усл. печ. л. 27. Тираж 400 экз.
Заказ № 139.

ООО Агентство Маркетинговых Коммуникаций «День РА»
620146, г. Екатеринбург, проезд Решетникова, дом 22а, оф. 201, тел.: (343) 344-64-26
www.skladgifts.ru

ISBN 978-5-9904848-3-2



9 785990 484832